

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-184074

(43)Date of publication of application : 09.07.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/00  
B41N 1/08  
B41N 3/03  
G03F 7/09

(21)Application number : 09-355105

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 24.12.1997

(72)Inventor : HATTORI RYOJI  
HIRAI KATSURA

## (54) PHOTSENSITIVE PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photosensitive planographic printing plate for direct plate making of a positive type or negative type which allows image formation with exposure by a near IR to IF region; particularly allows direct plate making from digital data of a computer, etc., by recording using a laser having a light emitting region in this area, has high sensitivity to this area and has a dot fluctuation suppressing property.

**SOLUTION:** This photosensitive planographic printing plate is formed by disposing a photosensitive layer contg. a compd. having absorption to IR light and a resin insoluble in water and soluble in aq. alkaline soln: on bases 2, 3, 4, 5 formed by subjecting aluminum or its alloy plate to a chemical surface dissolution treatment, or the treatment combining 2 among mechanical surface roughening, electrolytic surface roughening or chemical surface dissolution treatment and further subjecting the surface to the surface roughening treatment, the chemical surface dissolution treatment then to an anodic oxidation treatment. At this time, the bases 2, 3, 4, 5 have double structures of large and small pits and the large pits have uniformity. In addition, the average opening diameter of the small pits is  $0.2 \mu\text{m}$  and  $0.8 \mu\text{m}$ . The ratio of the depth and opening diameter of the small pits is 0.2.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-184074

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 0 3 F 7/00

5 0 3

G 0 3 F 7/00

5 0 3

B 4 1 N 1/08

B 4 1 N 1/08

3/03

3/03

G 0 3 F 7/09

5 0 1

G 0 3 F 7/09

5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 59 頁)

(21) 出願番号

特願平9-355105

(22) 出願日

平成9年(1997)12月24日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 服部 良司

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 平井 桂

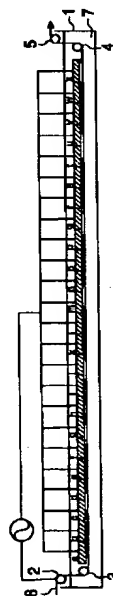
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(54) 【発明の名称】 感光性平版印刷版及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 近赤外～赤外線領域による露光で画像形成が可能で、特に該領域に発光領域を有するレーザーを用いて記録することによりコンピューター等のデジタルデータから直接製版が可能で、該領域に対する感度が高く、かつドット変動抑制性を有するポジ型或いはネガ型の直接製版用感光性平版印刷版の提供。

【解決手段】 アルミニウム又はその合金板を化学的に表面を溶解処理するか、もしくは機械的粗面化、電解粗面化又は化学的な表面溶解処理のうち2つ以上を組み合わせた処理の後、更に電解粗面化し、化学的に表面を溶解処理し、陽極酸化処理をした支持体に、1) 赤外光に吸収を有する化合物、2) 水に不溶、かつアルカリ水溶液に可溶性樹脂を含有する感光層を設けた感光性平版印刷版であって、該支持体が大小ピットの二重構造を有し、大ピットが均一性を有しかつ小ピットの平均開口径が0.2  $\mu$ m以上、0.8  $\mu$ m以下であり、かつ小ピットの深さと開口径の比が0.2以下であることを特徴とする感光性平版印刷版。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム又はその合金板を化学的に表面を溶解処理するか、もしくは機械的粗面化、電解粗面化又は化学的な表面溶解処理のうち2つ以上を組み合わせた処理の後、更に電解粗面化し、化学的に表面を溶解処理し、陽極酸化処理をした支持体に、1) 赤外光に吸収を有する化合物、2) 水に不溶、かつアルカリ水溶液に可溶性樹脂を含有する感光層を設けた感光性平版印刷版であって、該支持体が大小ピットの二重構造を有し、大ピットが均一性を有しかつ小ピットの平均開口径が0.2  $\mu\text{m}$ 以上、0.8  $\mu\text{m}$ 以下であり、かつ小ピットの深さと開口径の比が0.2以下であることを特徴とする感光性平版印刷版。

【請求項2】 大ピットの平均開口径が3  $\mu\text{m}$ 以上、6  $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の感光性平版印刷版。

【請求項3】 前記赤外光に吸収を有する化合物が、赤外光に吸収を有する染料であることを特徴とする請求項1又は2に記載の感光性平版印刷版。

【請求項4】 前記感光層中に、酸により分解し得る結合部を含有する化合物を有することを特徴とする請求項1乃至3の何れか1項記載の感光性平版印刷版。

【請求項5】 前記感光層中に、酸により架橋する基を含有する化合物を有することを特徴とする請求項1乃至3の何れか1項記載の感光性平版印刷版。

【請求項6】 前記感光層中に、酸活性光線の照射により酸を発生し得る化合物を有することを特徴とする請求項1乃至5の何れか1項記載の感光性平版印刷版。

【請求項7】 アルミニウム又はその合金板ウェブを機械的粗面化或いは脱脂後電解粗面化し、アルカリで以下の表面溶解量の表面溶解処理(1)を施し、酸で中和し、以下の酸性電解液中で電解粗面化し、更にアルカリで以下の表面溶解量の表面溶解処理(2)を施し、酸で中和して得られた平版印刷版用支持体に、1) 赤外光に吸収を有する化合物、2) 水に不溶、かつアルカリ水溶液に可溶性樹脂を含有する感光層を設けることを特徴とする感光性平版印刷版の製造方法。(酸性電解液が塩酸と酢酸を含有、アルカリ表面溶解処理(1)での表面溶解量を3.0~10.0  $\text{g}/\text{m}^2$ 、アルカリ表面溶解処理(2)での表面溶解量を0.6~3.0  $\text{g}/\text{m}^2$ )

【請求項8】 前記赤外光に吸収を有する化合物が、赤外光に吸収を有する染料であることを特徴とする請求項7に記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項9】 前記感光層中に、酸により分解し得る結合部を含有する化合物を有することを特徴とする請求項7又は8記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項10】 前記感光層中に、酸により架橋する基を含有する化合物を有することを特徴とする請求項7又は8記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項11】 前記感光層中に、酸活性光線の照射に

より酸を発生し得る化合物を有することを特徴とする請求項7乃至10の何れか1項記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項12】 アルミニウム又はその合金板ウェブをアルカリで表面を溶解処理し、酸で中和し、以下の条件の酸性電解液中で電気化学的に粗面化し、更にアルカリで表面を0.6~3.0  $\text{g}/\text{m}^2$ 溶解処理し、酸で中和して得られた平版印刷版用支持体に、1) 赤外光に吸収を有する化合物、2) 水に不溶、かつアルカリ水溶液に可溶性樹脂を含有する感光層を設けることを特徴とする感光性平版印刷版の製造方法。(酸性電解液が塩酸と酢酸を含み、連続的に搬送されながら処理される電気化学的粗面化の全工程中で電解処理の進行が速い部分と電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とを交互に複数回通過するように電解処理し、かつ、電解処理の進行が速い部分一工程での電解処理の電流量が平均で100  $\text{C}/\text{dm}^2$ 以下である)

【請求項13】 前記赤外光に吸収を有する化合物が、赤外光に吸収を有する染料であることを特徴とする請求項12に記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項14】 前記感光層中に、酸により分解し得る結合部を含有する化合物を有することを特徴とする請求項12又は13記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項15】 前記感光層中に、酸により架橋する基を含有する化合物を有することを特徴とする請求項12又は13記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項16】 前記感光層中に、酸活性光線の照射により酸を発生し得る化合物を有することを特徴とする請求項12乃至15の何れか1項記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項17】 電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分に要する時間が0.6秒以上、5秒以下であることを特徴とする請求項12乃至16の何れか1項に記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項18】 酸性電解液の塩酸の含有量が7~15  $\text{g}/\text{l}$ 、酢酸の含有量が10~40  $\text{g}/\text{l}$ であることを特徴とする請求項12乃至17の何れか1項記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項19】 電解前のアルカリでの溶解量が1.0~4.0  $\text{g}/\text{m}^2$ であり、かつその中和に使用する酸が塩酸又は酢酸を含むことを特徴とする請求項12乃至18の何れか1項記載の感光性平版印刷版の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、活性光により可溶化する、いわゆるポジ型の感光性組成物を有する感光層を設けた感光性平版印刷版、又は活性光により不溶化する、いわゆるネガ型の感光性組成物を有する感光層を設けた感光性平版印刷版、及びその製造方法に関し、更に詳しくは、半導体レーザー等の赤外線による露光でも画

像形成が可能な技術に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、活性光の照射によって可溶化するポジ型の感光層として、酸発生剤と酸分解性化合物とを含有する感光層を有する画像形成材料が知られている。即ち、米国特許第3,779,778号明細書には、酸発生剤と酸で分解する特定の基を有する水不溶性化合物とを含有する感光性組成物が、特開昭53-133429号には、酸発生剤と主鎖にアセタール又はケタール基を有する化合物とを含有する感光性組成物が、又特開昭60-37549号には、酸発生剤とシリルエーテル基を有する化合物とを含有する組成物が開示されている。これらはいずれも紫外線に感度を有し、紫外線による露光によってアルカリ可溶化して非画像部を形成し、又未露光部は画像部を形成するというものである。一般的には、マスクフィルム等を介してハロゲンランプ、高圧水銀灯などから照射紫外線により画像露光を行っており、アルゴンレーザー、ヘリウム-カドミウムレーザーなどの短波長レーザーによる露光も可能であるが、装置が高価で大きいため使用の際は煩わしい場合もあり、又感光材料の感度の点でも十分満足のいくものばかりではなかった。

【0003】一方、安価でコンパクトな半導体レーザーのような赤外線画像露光が可能な技術として、酸発生剤、レゾール樹脂、ノボラック樹脂及び赤外線吸収剤を含有する感光層を有する画像形成材料を画像露光の後、現像処理前に加熱処理を施すことによりネガ型の画像を形成する方法が米国特許第5,340,699号明細書に開示され、又上記加熱処理を施さない場合はポジ型の画像形成材料として使用される技術が開示されている。又特開昭53-133429号には、酸発生剤、酸で分解する化合物を含有する感光層を有する画像形成材料が、特開平9-171254号には酸発生剤、酸分解型化合物を含む感光層からなる記録材料が、特開平9-211863には特定のスルホンイミド基を有する化合物と赤外線吸収色素からなるポジ型感光性組成物が開示されている。

【0004】しかしながらこれらの技術は、本来の画像を呈しない即ちドットゲインの変動が大きく、良好な画像を得ることが困難であった。半導体レーザーで露光した場合、ドットゲインが大きくなり、優れた感度を得られず画像形成に大幅な負荷を生じさせるという問題を有していた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は近赤外～赤外線領域による露光で画像形成が可能で、特に該領域に発光領域を有するレーザーを用いて記録することによりコンピューター等のデジタルデータから直接製版が可能で、該領域に対する感度が高く、かつドット変動抑制性を有す

るポジ型或いはネガ型の直接製版用感光性平版印刷版を提供することである。又その感光性平版印刷版を製造する方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記構成の何れかを採ることにより達成される。

【0007】1 アルミニウム又はその合金板を化学的に表面を溶解処理するか、もしくは機械的粗面化、電解粗面化又は化学的な表面溶解処理のうち2つ以上を組み合せた処理の後、更に電解粗面化し、化学的に表面を溶解処理し、陽極酸化処理をした支持体に、1) 赤外光に吸収を有する化合物、2) 水に不溶、かつアルカリ水溶液に可溶な樹脂を含有する感光層を設けた感光性平版印刷版であって、該支持体が大小ピットの二重構造を有し、大ピットが均一性を有しかつ小ピットの平均開口径が0.2μm以上、0.8μm以下であり、かつ小ピットの深さと開口径の比が0.2以下であることを特徴とする感光性平版印刷版。

【0008】2 大ピットの平均開口径が3μm以上、6μm以下であることを特徴とする前記1に記載の感光性平版印刷版。

【0009】3 前記赤外光に吸収を有する化合物が、赤外光に吸収を有する染料であることを特徴とする前記1又は2に記載の感光性平版印刷版。

【0010】4 前記感光層中に、酸により分解し得る結合部を含有する化合物を有することを特徴とする前記1乃至3の何れか1つに記載の感光性平版印刷版。

【0011】5 前記感光層中に、酸により架橋する基を含有する化合物を有することを特徴とする前記1乃至3の何れか1つに記載の感光性平版印刷版。

【0012】6 前記感光層中に、酸活性光線の照射により酸を発生し得る化合物を有することを特徴とする前記1乃至5の何れか1つに記載の感光性平版印刷版。

【0013】7 アルミニウム又はその合金板ウェブを機械的粗面化或いは脱脂後電解粗面化し、アルカリで以下の表面溶解量の表面溶解処理(1)を施し、酸で中和し、以下の酸性電解液中で電解粗面化し、更にアルカリで以下の表面溶解量の表面溶解処理(2)を施し、酸で中和して得られた平版印刷版用支持体に、1) 赤外光に吸収を有する化合物、2) 水に不溶、かつアルカリ水溶液に可溶な樹脂を含有する感光層を設けることを特徴とする感光性平版印刷版の製造方法。

【0014】(酸性電解液が塩酸と酢酸を含有、アルカリ表面溶解処理(1)での表面溶解量を3.0~10.0g/m<sup>2</sup>、アルカリ表面溶解処理(2)での表面溶解量を0.6~3.0g/m<sup>2</sup>) 8 前記赤外光に吸収を有する化合物が、赤外光に吸収を有する染料であることを特徴とする前記7に記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【0015】9 前記感光層中に、酸により分解し得る

結合部を含有する化合物を有することを特徴とする前記7又は8記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【0016】10 前記感光層中に、酸により架橋する基を含有する化合物を有することを特徴とする前記7又は8記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【0017】11 前記感光層中に、酸活性光線の照射により酸を発生し得る化合物を有することを特徴とする前記7乃至10の何れか1つに記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【0018】12 アルミニウム又はその合金板ウェブをアルカリで表面を溶解処理し、酸で中和し、以下の条件の酸性電解液中で電気化学的に粗面化し、更にアルカリで表面を0.6～3.0g/m<sup>2</sup>溶解処理し、酸で中和して得られた平版印刷版用支持体に、1)赤外光に吸収を有する化合物、2)水に不溶、かつアルカリ水溶液に可溶な樹脂を含有する感光層を設けることを特徴とする感光性平版印刷版の製造方法。

【0019】(酸性電解液が塩酸と酢酸を含み、連続的に搬送されながら処理される電気化学的粗面化の全工程中で電解処理の進行が速い部分と電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とを交互に複数回通過するように電解処理し、かつ、電解処理の進行が速い部分一工程での電解処理の電流量が平均で100C/dm<sup>2</sup>以下である)

13 前記赤外光に吸収を有する化合物が、赤外光に吸収を有する染料であることを特徴とする前記12に記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【0020】14 前記感光層中に、酸により分解し得る結合部を含有する化合物を有することを特徴とする前記12又は13記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【0021】15 前記感光層中に、酸により架橋する基を含有する化合物を有することを特徴とする前記12又は13記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【0022】16 前記感光層中に、酸活性光線の照射により酸を発生し得る化合物を有することを特徴とする前記12乃至15の何れか1つに記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【0023】17 電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分に要する時間が0.6秒以上、5秒以下であることを特徴とする前記12乃至16の何れか1つに記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【0024】18 酸性電解液の塩酸の含有量が7～15g/l、酢酸の含有量が10～40g/lであることを特徴とする前記12乃至17の何れか1つに記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【0025】19 電解前のアルカリでの溶解量が1.0～4.0g/m<sup>2</sup>であり、かつその中和に使用する酸が塩酸又は酢酸を含むことを特徴とする前記12乃至18の何れか1つに記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【0026】本発明者らは、上記課題について支持体表

面に着目し、さまざまな検討を行なった結果、本来の画像を呈しない即ちドットゲインの変動が大きく、優れた感度が得られず画像形成に大幅な負荷を生じさせた原因は、感光層の成分ではなくレーザー光が支持体表面の反射により散漫になりやすいこと、特に支持体としてアルミニウム等の金属板を使用した場合に、レーザーが反射して熱エネルギーが散乱することに起因するとの知見のもと、特定の表面性状を有する支持体を採用することで、ドットゲインの変動を抑制することができ、それに伴い感度向上の著しい効果が得られることを見出し、本発明をなすにいたった。

【0027】以下本発明の感光性平版印刷版について詳述する。

【0028】〔1〕支持体

本発明は、アルミニウム又はその合金板を化学的に表面を溶解処理するか、もしくは機械的粗面化、電解粗面化又は化学的な表面溶解処理のうち2つ以上を組み合わせた処理の後、更に電解粗面化し、化学的に表面を溶解処理し、陽極酸化処理をした支持体に、1)赤外光に吸収を有する化合物、2)水に不溶、かつアルカリ水溶液に可溶な樹脂を含有する感光層を設けた感光性平版印刷版であって、該支持体が大小ピットの二重構造を有し、大ピットが均一性を有しかつ小ピットの平均開口径が0.2μm以上、0.8μm以下であり、かつ小ピットの深さと開口径の比が0.2以下であることを特徴とする。

【0029】尚、本発明において、機械的粗面化とは、物理的な力を加える支持体表面を削り取る粗面化方法である。これに対し、化学的な表面溶解処理とは、主に酸又はアルカリによる表面溶解処理で、化学的粗面化とも呼ばれる。脱脂とはこれに加え、溶剤による洗浄をも含む。又、電界粗面化とは、酸性、電解液中で交流電流を印加し、支持体表面を電気化学的にピット状に溶解して粗面化する方法をいう。

【0030】本発明においては、又大ピットの平均開口径が3μm以上、6μm以下であることが好ましい。

【0031】ここで、大ピットの平均開口径は全ピット中、開口径が2μmよりも大きく、かつ、その内部に更に2μm以下のピットが存在する二重構造のピットの開口径を平均したものである。又、小ピットの平均開口径は全ピット中、開口径が2μm以下で、かつ、その内部に更に小さなピットが存在しない構造のピットの開口径を平均したものである。

【0032】ブランケット汚れは、非画線部砂目の比較的鋭角な突起部分がインキローラーと接触した際に、インキ層中に侵入し、インキローラーから離れる際にその鋭角な突起先端にインキを付着させ、次いでブランケットと接触した際にそのインキがブランケット側に移動し、これを繰り返すことでブランケット上にインキが堆積していく現象であると考えられる。

【0033】この場合の突起の鋭さとは、数μmオーダ

一での凹凸に対してのみならず、サブ $\mu\text{m}$ の凹凸に対しても関係していることが判明した。粗面化方法を特定するものではないが、形成された粗面化形状の小ピットが上記条件を満たした、浅い小ピット同士が密集状につき合わさって形成されていると、ピットエッジは鈍角であり、インキローラーと接触した際にインキ層中に侵入することがなく、ピットエッジ先端にインキが付着し難い。このことによりブランケット汚れは著しく改善される。小ピットの深さと開口径の比が0.2よりも大きい場合は、ピットエッジが鋭角になる方向であり、ブランケット汚れ改善の効果がなくなる。

【0034】又、本発明の小さく浅いピットの容積は小さく、少ない水量で表面全体を被覆することが可能となり、水を絞っていても汚れ難くなる。特に水インキバランスの調整が困難な吸水性の悪い用紙を使用した印刷においては、水を絞った状態で汚れない安定した印刷条件が容易に確保でき、印刷適性は著しく向上する。

【0035】小ピットの平均開口径が0.8 $\mu\text{m}$ よりも大きくなると、ピット容積は大きくなる方向であり、表面全体を被覆するのに必要な水量も多くなり、水を絞った際の汚れ難さの改善効果が小さくなる。又、0.2 $\mu\text{m}$ よりも小さい場合はピット容積が小さくなりすぎて有効な水膜を保持することができず、汚れ易くなる。

【0036】小ピット形状に加えて、大ピットの形状を上記のように特定することで、特に高精細でのドットゲインが向上する。これは、粗面が適度に緻密で均一な構造となることで、微細なドットの形成が安定し、形状が揃うことに起因する。平均開口径が6 $\mu\text{m}$ よりも大きくなると、微細なドットの形状がピット輪郭に沿って変形する等の現象が生じ、結果としてドットゲインが劣化することもある。又、平均開口径が3 $\mu\text{m}$ よりも小さくなると、大ピットとしてのピット容積が小さくなり過ぎて、保水量の低下として現れ、やはり、ドットゲインが劣化することもある。

【0037】又、本発明は、アルミニウム又はその合金板ウェブを機械的粗面化或いは脱脂後電解粗面化し、アルカリで以下の表面溶解量の表面溶解処理(1)を施し、酸で中和し、以下の酸性電解液中で電解粗面化し、更にアルカリで以下の表面溶解量の表面溶解処理(2)を施し、酸で中和して得られた平版印刷版用支持体に、1)赤外光に吸収を有する化合物、2)水に不溶、かつアルカリ水溶液に可溶性樹脂を含有する感光層を設けることを特徴とする感光性平版印刷版の製造方法にもある。

【0038】(酸性電解液が塩酸と酢酸を含有、アルカリ表面溶解処理(1)での表面溶解量を3.0~10.0 $\text{g}/\text{m}^2$ 、アルカリ表面溶解処理(2)での表面溶解量を0.6~3.0 $\text{g}/\text{m}^2$ )

第一の粗面化として粗面化方法は特定しないが、起伏の周期が3~6 $\mu\text{m}$ となるように粗面化を行うことが高精

細でのドットゲインを良好とするために必要である。次いでアルカリ表面溶解処理(1)として表面を3.0~10.0 $\text{g}/\text{m}^2$ 溶解することで、第一の粗面化で形成された鋭角な形状を溶解し、大ピットが密集した構造とする。溶解量が3.0 $\text{g}/\text{m}^2$ よりも少ないと鋭角な形状が残り、ブランケット汚れに悪影響を与える。10.0 $\text{g}/\text{m}^2$ よりも多いと、形成した粗さを滑らかにし過ぎて耐刷力が低下するうえ、製造上非効率である。

【0039】次に塩酸と酢酸を含む電解液中で交流を用いて電解粗面化を行うことによって、大ピットに重畳して小ピットが密集状に形成される。次いで施されるアルカリ表面溶解処理(2)での表面溶解量は0.6~3.0 $\text{g}/\text{m}^2$ である。

【0040】これにより、小ピット形状は平均開口径が0.2 $\mu\text{m}$ 以上、0.8 $\mu\text{m}$ 以下であり、かつ深さと開口径の比が0.2以下であるように制御される。0.6 $\text{g}/\text{m}^2$ よりも少ない場合は開口径が0.2 $\mu\text{m}$ よりも小さくなり、3.0 $\text{g}/\text{m}^2$ よりも多いと開口径が0.8 $\mu\text{m}$ よりも大きくなったり、或いは小ピットのピットエッジが不明確になるほど表面が滑らかになって水を保持できなくなって水を絞った際に汚れ易くなる。

【0041】又、電解液が塩酸のみで酢酸を含まない場合は、小ピットの開口径に対する深さの比が大きくなり、アルカリ溶解処理では平均開口径が0.2 $\mu\text{m}$ 以上、0.8 $\mu\text{m}$ 以下であり、かつ深さと開口径の比が0.2以下であるように制御できず、酢酸を含む場合よりもブランケット汚れ及び水を絞った際の汚れの改善効果は小さい。

【0042】更に、本発明は、アルミニウム又はその合金板ウェブをアルカリで表面を溶解処理し、酸で中和し、酸性電解液中で電気化学的に粗面化し、更にアルカリで表面を0.6~3.0 $\text{g}/\text{m}^2$ 溶解処理し、酸で中和する方法において、該酸性電解液が塩酸と酢酸を含み、電気化学的粗面化の全工程で電解処理の進行が速い部分と電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とが交互に複数回存在するように電解処理し、かつ、電解処理の進行が速い部分一工程での電解処理の電流量が平均で100 $\text{C}/\text{dm}^2$ 以下であるよう支持体を製造することによってもその目的を達成出来る。

【0043】此の場合、電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分に要する時間が0.6秒以上、5秒以下であることが好ましい。

【0044】電解処理の進行が速い部分と電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とが交互に複数回存在するようにするには、例えば、図1に示すような連続式の電解装置において、電極の配置をまばらに配置して図2のようにすることで行なうことができる。図1において、1が電解槽であり、これに電解液7が満たされている。この液中を支持ロール2, 3, 4, 5によって支持されたアルミ合金板ウェブ6が図の左側から右側に搬送

される。その間に電極a～xとアルミ合金板ウェブとの間に交流電源からの電流が流れる。

【0045】ここで、電解処理の進行が速い部分とは電極に正対しているウェブ部分を指し、電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とは、電極が存在していないウェブ部分を指す。電極が存在していないウェブ部分であっても近傍の電極からの漏れ電流が流れる箇所もあり、その部分全体で電解処理が停止するわけではないが、電解処理の進行が速い部分一工程での電解処理の電気量が平均で $100\text{C}/\text{dm}^2$ 以下とすることで、均一な砂目が得られる。

【0046】又、図3のように電極のない部分にロール8～13を接触させる等により、電流を実質的に遮断することもできる。その他の方法によって、例えば処理の回数分だけ電解槽を設けて、その電解槽間の渡り部分で電解処理を停止させるような方法をとっても、一工程での電解処理の電気量が平均で $100\text{C}/\text{dm}^2$ 以下とすれば同様の効果が得られることは言うまでもない。この方法により、粗大ピットの生成が抑制され、大ピットの径がほぼ一定となり均一な粗面が得られる。本方法の効果は、特に塩酸を主に含む電解液を使用した際に著しい。電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分に要する時間が0.5秒以下では、粗大ピットの生成はやや抑制されるものの十分な分割処理効果が得られない。

0.6秒以上とすることで、大ピットの平均開口径が $3\sim6\mu\text{m}$ で均一にそろい、大ピットの偏在に起因する平坦部分のない、粗面を得ることができる。この時間を長くしても同様の効果を得ることができるが、5秒よりも長い停止時間では生産適性が著しく低下するので、5秒以下とするのが好ましい。

【0047】本発明では、塩酸と酢酸を含む電解液を用いることで、上記大ピットの形成と同時に大ピットに重畳して密集状の小ピットを形成することができる。小ピット形状の制御は上記で説明した内容と同様である。又、バッチ式の電解処理であれば、電解電源の電流密度を時間に対して変化させることで、全電解工程中で電解処理の進行が速い部分と電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分とが交互に複数回存在するようにしても、一工程での電解処理の電気量が平均で $100\text{C}/\text{dm}^2$ 以下とすることで、粗大ピットの生成が抑制され、均一な粗面が得られる。電解処理の進行が遅いかもしくは停止する部分での電流密度は $0\sim10\text{A}/\text{dm}^2$ であり、好ましくは $0\sim2\text{A}/\text{dm}^2$ である。電解処理の進行が遅いかもしくは停止する時間については前述の通りで、0.5秒以下では、粗大ピットの生成はやや抑制されるものの十分な分割処理効果が得られないことがある。0.6秒以上とすることで、大ピットの平均開口径が $3\sim6\mu\text{m}$ で均一にそろい、大ピットの偏在に起因する平坦部分のない、粗面を得ることができる。この時間を長くしても同様の効果を得ることができるが、5秒よ

りも長い停止時間では生産適性が著しく低下するので、5秒以下とするのが好ましい。

【0048】更に、本発明は、酸性電解液の塩酸の含有量が $7\sim15\text{g}/\text{l}$ 、酢酸の含有量が $10\sim40\text{g}/\text{l}$ であることが好ましい。塩酸を $7\sim15\text{g}/\text{l}$ 含むことで電解粗面化処理のみでも大ピットに小ピットが重畳された二重構造を形成することができ、更に酢酸を $10\sim40\text{g}/\text{l}$ 含むことで開口径に対して深さの浅いピットを形成することが可能となる。塩酸が $7\text{g}/\text{l}$ よりも少ないと電解を分割していても大ピットが粗大化することがある。 $15\text{g}/\text{l}$ よりも多くなると電流密度や電解液温度によってはピットが生成しない場合が生じ、製造上の条件範囲が狭くなる。酢酸が $10\text{g}/\text{l}$ よりも少ないと、浅いピットを形成する効果が低いことがあり、 $40\text{g}/\text{l}$ よりも多く添加しても実質的な効果の向上は見られず意味が少なくなる。更に、此の場合本発明は、電解前のアルカリでの溶解量が $1.0\sim4.0\text{g}/\text{m}^2$ であり、かつその中和に使用する酸が塩酸又は酢酸を含むことが好ましい。溶解量が $1.0\text{g}/\text{m}^2$ よりも少ないとアルミニウム原版の不均一な組織が残り、電解での均一なピット生成に悪影響を及ぼすこともある。

【0049】 $4.0\text{g}/\text{m}^2$ よりも多くしても電解を分割して行う場合の均一性向上には実質的な寄与は少なく非効率である。又、アルカリ溶解処理後の中和をその次の工程である電解処理の電解液と同様の組成で行うことにより、電解液組成が安定し、粗面形状も安定する。

【0050】支持体に関する本発明に使用されるアルミニウム支持体には、純アルミニウム及びアルミニウム合金よりなる支持体が含まれる。アルミニウム合金としては種々のものが使用でき、例えば珪素、銅、マンガ、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル、チタン、ナトリウム、鉄等の金属とアルミニウムの合金が用いられる。アルミニウム支持体は、粗面化に先立ってアルミニウム表面の圧延油を除去するために脱脂処理を施すことが好ましい。脱脂処理としては、トリクレン、シンナー等の溶剤を用いる脱脂処理、ケシロン、トリエタノール等のエマルジョンを用いたエマルジョン脱脂処理等が用いられる。又、脱脂処理には、苛性ソーダ等のアルカリの水溶液を用いることもできる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、上記脱脂処理のみでは除去できない汚れや酸化皮膜も除去することができる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合には、燐酸、硝酸、塩酸、硫酸、クロム酸等の酸、或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。中和処理の次に電気化学的粗面化を行なう場合は、中和に使用する酸を電気化学的粗面化に使用する酸に合わせることに好ましい。

【0051】支持体の粗面化としては本発明の方法での電解粗面化を行なうが、その前処理として、適度な処理量の化学的粗面化や機械的粗面化を適宜組み合わせた粗



面化を行なってもよい。化学的粗面化は脱脂処理と同様に苛性ソーダ等のアルカリの水溶液を用いる。処理後には燐酸、硝酸、塩酸、硫酸、クロム酸等の酸、或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

【0052】中和処理の次に電気化学的粗面化を行なう場合は、中和に使用する酸を電気化学的粗面化に使用する酸に合わせることが特に好ましい。機械的粗面化は特に限定されないがブラシ研磨、ホーニング研磨が好ましい。ブラシ研磨では、例えば毛径0.2〜1mmのブラシ毛を植毛した円筒状ブラシを回転し、接触面に研磨材を水に分散させたスラリーを供給しながら、支持体表面に押しつけて粗面化を行う。ホーニング研磨では、研磨材を水に分散させたスラリーをノズルより圧力をかけ射出し、支持体表面に斜めから衝突させて粗面化を行う。研磨材としては、火山灰、アルミナ、炭化珪素等の一般に研磨に使用されるものがあげられ、その粒度は#200〜#2000、好ましくは#400〜#800である。

【0053】機械的に粗面化された支持体は、支持体の表面に食い込んだ研磨剤、アルミニウム屑等を取り除いたり、ピット形状をコントロールする等のために、酸又はアルカリの水溶液に浸漬して表面をエッチングすることが好ましい。酸としては、例えば硫酸、過硫酸、弗酸、燐酸、硝酸、塩酸等が含まれ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が含まれる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。上記をアルカリの水溶液で浸漬処理を行った場合には、燐酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。中和処理の次に電気化学的粗面化を行なう場合は、中和に使用する酸を電気化学的粗面化に使用する酸に合わせることが特に好ましく、又、中和処理の次に陽極酸化処理を行なう場合は、中和に使用する酸を陽極酸化処理に使用する酸に合わせることが特に好ましい。

【0054】電気化学的粗面化は一般に酸性電解液中で交流電流を用いて粗面化を行う。本発明での電解処理には塩酸及び酢酸を含む電解液を用いる。塩酸の含有量が7〜15g/l、酢酸の含有量が10〜40g/lであることが特に好ましい。電解に使用する電源波形は、矩形波、台形波、のこぎり波等さまざまな波形を用いることができるが、特に正弦波が好ましい。

【0055】電気化学的粗面化において印加される電圧は、1〜50Vが好ましく、5〜30Vが更に好ましい。電流密度（ピーク値）は、10〜200A/dm<sup>2</sup>が好ましく、20〜150A/dm<sup>2</sup>が更に好ましい。電気量は全処理工程を合計して、100〜2000C/dm<sup>2</sup>が好ましく、200〜1000C/dm<sup>2</sup>が更に好ましい。温度は、10〜50℃が好ましく、15〜45℃が更に好ましい。電解液には、必要に応じて更に硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、燐酸、クロム

酸、ホウ酸、砒酸等を加えることができる。電気化学的に粗面化された支持体は、表面のスマット等を取り除いたり、ピット形状をコントロールする等のために、酸又はアルカリの水溶液に浸漬して表面をエッチングすることが好ましい。酸としては、例えば硫酸、過硫酸、弗酸、燐酸、硝酸、塩酸等が含まれ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が含まれる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。上記をアルカリの水溶液で浸漬処理を行った場合には、燐酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。中和処理の次に陽極酸化処理を行なう場合は、中和に使用する酸を陽極酸化処理に使用する酸に合わせることが特に好ましい。

【0056】粗面化処理の次に、陽極酸化処理を行い、続いて、封孔処理、親水化処理を行う。本発明で用いられる陽極酸化処理の方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。陽極酸化処理により支持体上には酸化皮膜が形成される。本発明において、陽極酸化処理には、硫酸及び／又は燐酸等を10〜50%の濃度で含む水溶液を電解液として、電流密度1〜10A/dm<sup>2</sup>で電解する方法が好ましく用いられるが、他に米国特許第1,412,768号明細書に記載されている硫酸中で高電流密度で電解する方法や、米国特許第3,511,661号明細書に記載されている燐酸を用いて電解する方法等を用いることができる。

【0057】陽極酸化処理された支持体は、必要に応じ封孔処理を施してもよい。これら封孔処理は、熱水処理、沸騰水処理、水蒸気処理、珪酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム処理等公知の方法を用いて行うことができる。

【0058】支持体には更に、親水性層を設けることが好ましい。親水性層の形成には、米国特許第3,181,461号明細書に記載のアルカリ金属珪酸塩、米国特許第1,860,426号明細書に記載の親水性セルロース、特開昭60-149491号公報、特開昭63-165183号公報に記載のアミノ酸及びその塩、特開昭60-232998号公報に記載の水酸基を有するアミン類及びその塩、特開昭62-19494号公報に記載の燐酸塩、特開昭59-101651号公報に記載のスルホ基を有するモノマー単位を含む高分子化合物等を用いることができる。

【0059】親水化処理後に、次いで、感光層が塗布される。感光層塗設量は乾燥重量で0.8〜1.8g/m<sup>2</sup>が好ましく、更に好ましくは1.2〜1.6g/m<sup>2</sup>である。必要に応じてマツト剤を付与することができる。更に、感光性平版印刷版を重ねたときの感光層への擦れ傷を防ぐために、又、現像時、現像液中へのアルミニウム成分の溶出を防ぐために、特開昭50-151136号、特開昭57-63293号、特開昭60-7353

10

20

30

40

50



8号、特開昭61-67863号、特開平6-35174号の各公報等に記載されている、支持体裏面に保護層を設ける処理を行うことができる。

#### 【0060】〔2〕感光層組成物

感光性平版印刷版に積層する感光層には1) 赤外光に吸収を有する化合物、2) 水に不溶、かつアルカリ水溶液に可溶な樹脂を含有することを必須の要件とする。

【0061】(赤外光に吸収を有する化合物) 赤外光に吸収を有する化合物としては赤外吸収色素が好ましく使用され、具体的には700以上1200nm以下の波長に感光するものが用いられ、例えば波長700nm以上に吸収を持つ赤外吸収色素、カーボンブラック、磁性粉等を使用することが好ましい。特に好ましい赤外吸収色素は700以上1200nm以下に最大吸収を有し、ピークでのモル吸光係数 $\epsilon$ が $10^5$ 以上の色素である。

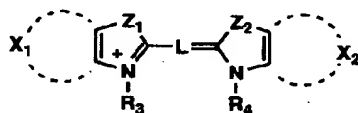
【0062】上記赤外吸収色素としては、シアニン系色素、スクアリウム系色素、クロコニウム系色素、アズレニウム系色素、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素、ポリメチン系色素、ナフトキノ系色素、チオピリリウム系色素、ジチオール金属錯体系色素、アントラキノ系色素、インドアニリン金属錯体系色素、分子間CT色素等が挙げられる。上記赤外吸収色素としては、特開昭63-139191号、同64-33547号、特開平1-160683号、同1-280750号、同1-293342号、同2-2074号、同3-26593号、同3-30991号、同3-34891号、同3-36093号、同3-36094号、同3-36095号、同3-42281号、同3-103476号等に記載の化合物が挙げられる。

【0063】本発明において、赤外吸収色素として、下記一般式(1)又は(2)で表されるシアニン系色素が特に好ましい。

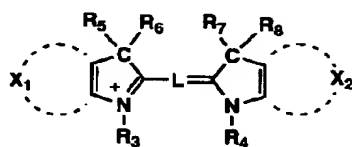
#### 【0064】

##### 【化1】

#### 一般式(1)



#### 一般式(2)



【0065】式中、Z<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>は各々硫黄原子、セレン原子又は酸素原子を表し、X<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>は各々置換基を有していてもよいベンゾ縮合環又はナフト縮合環を形成す

るのに必要な非金属原子群を表し、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は各々置換基を表し、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>のどちらか一方はアニオン性解離性基を有する。R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>は各々炭素原子数1~3のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表す。Lは炭素原子数5~13の共役結合の連鎖を表す。

【0066】一般式(1)又は(2)で表されるシアニン系色素は、カチオンを形成し、対アニオンを有するものを包含する。この場合、対アニオンとしては、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、*t*-ブチルトリフェニルホウ素等のアルキルホウ素等が挙げられる。

【0067】一般式(1)又は(2)において、Lで表される共役結合の連鎖の炭素原子数(n)は、画像露光の光源として赤外線を放射するレーザーが使用される場合、該レーザーの発信波長に合わせて有効な値を選択することが好ましい。例えば、発信波長1060nmのYAGレーザーを使用する場合は、nは9~13が好ましい。又、この共役結合部分は任意の置換基を有することができ、又共役結合部分は複数の置換基により環を形成させてもよい。又、X<sub>1</sub>で表される環及びX<sub>2</sub>で表される環には任意の置換基を有することができる。該置換基としてハロゲン原子、炭素原子数1~5のアルキル基、炭素原子数1~5のアルコキシ基、-SO<sub>3</sub>M及び-COOM (Mは水素原子又はアルカリ金属原子) から選ばれる基が好ましい。R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は各々任意の置換基であるが、好ましくは炭素原子数1~5のアルキル基若しくは炭素原子数1~5のアルコキシ基；-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-k-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>OR (n及びmは各々1~3の整数、kは0又は1、Rは炭素原子数1~5のアルキル基を表す。)；R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>の一方が-R-SO<sub>3</sub>Mで他方が-R-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Rは炭素原子数1~5のアルキル基、Mはアルカリ金属原子を表す)；又はR<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>の一方が-R-COOMで他方が-R-COO<sup>-</sup> (Rは炭素原子数1~5のアルキル基、Mはアルカリ金属原子を表す。)である。R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は、感度及び現像性の点から、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>の一方が上記-R-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>又は-R-COO<sup>-</sup>、他方が上記-R-SO<sub>3</sub>M又は-R-COOMであることが好ましい。

【0068】赤外吸収色素は、画像露光の光源として半導体レーザーを使用する場合は750~900nm、YAGレーザーを使用する場合は900~1200nmにおいて吸収ピークを示し、 $\epsilon > 1 \times 10^5$ のモル吸光係数を有するものが好ましい。

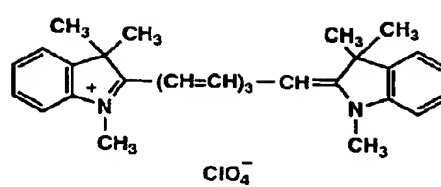
【0069】又両系統に属する色素をそれぞれ1種以上併用してもよい。

【0070】本発明に好ましく用いられる赤外吸収色素の代表的具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

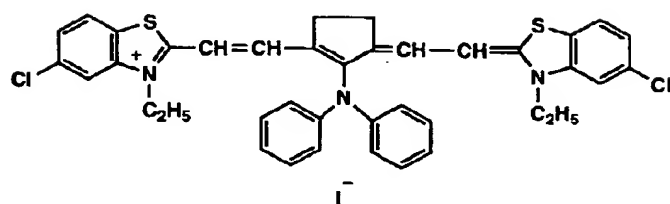
#### 【0071】

##### 【化2】

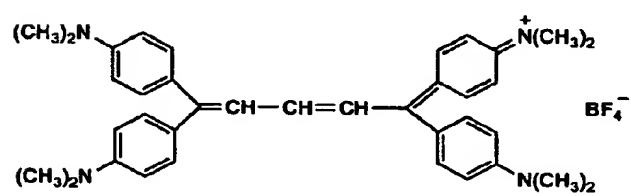
IR1



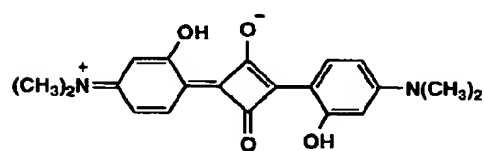
IR2



IR3



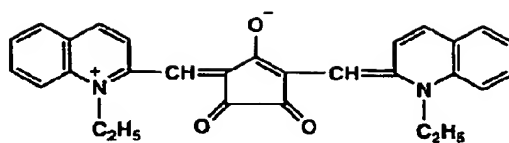
IR4



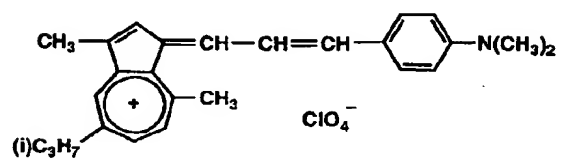
【0072】

【化3】

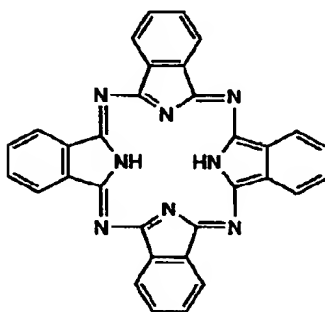
IR5



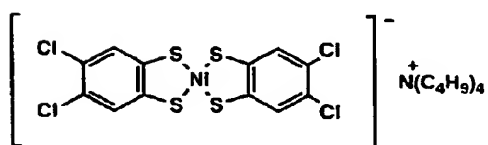
IR6



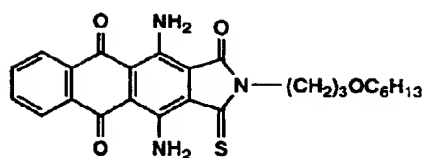
IR7



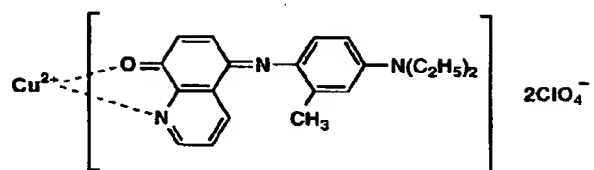
IR8



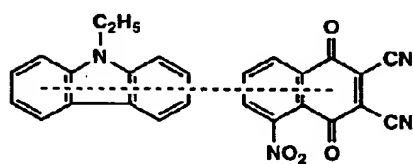
IR9



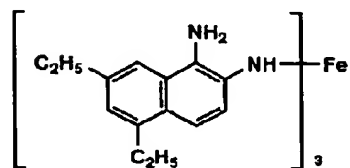
IR10



IR11



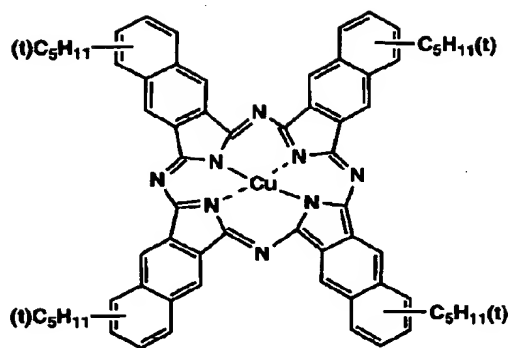
IR12



【0074】

【化5】

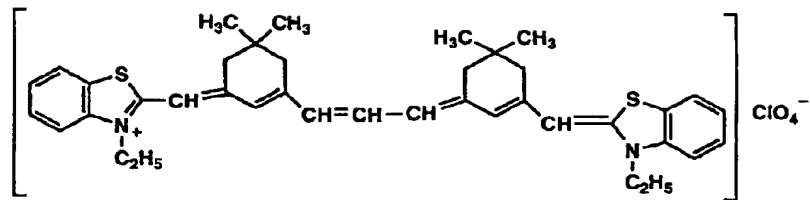
IR13



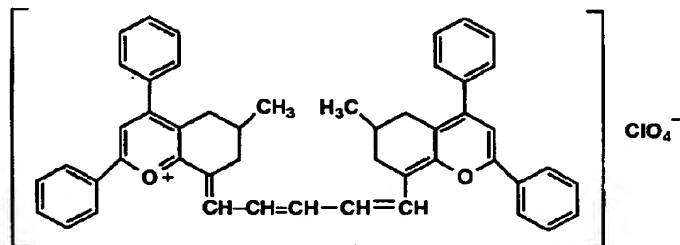
【0075】

【化6】

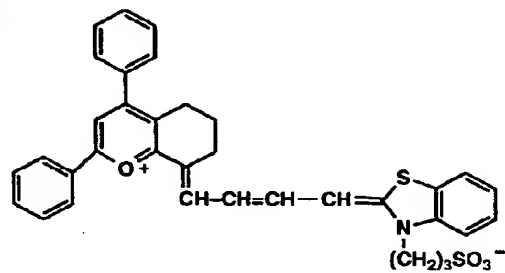
IR14



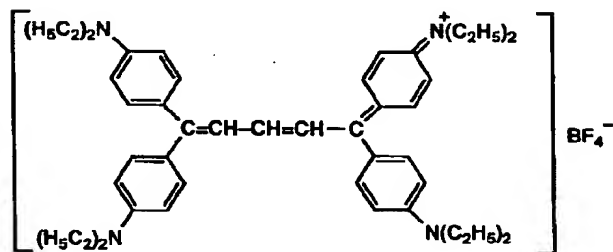
IR15



IR16

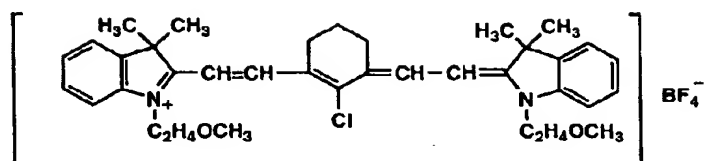


IR17

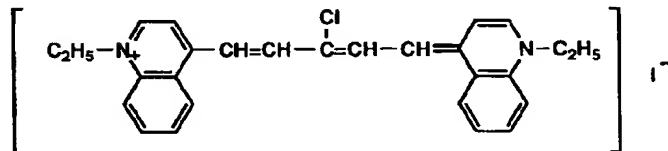




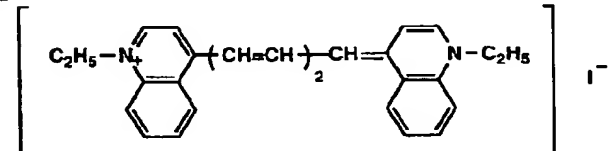
IR18



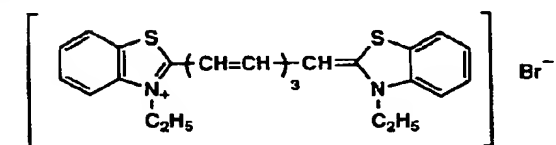
IR19



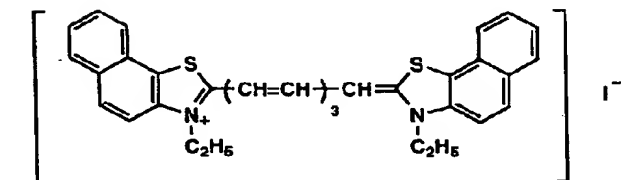
IR20



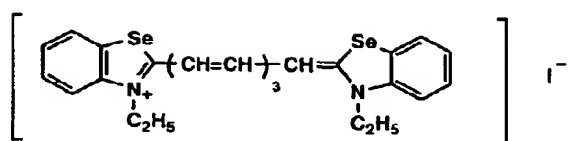
IR21



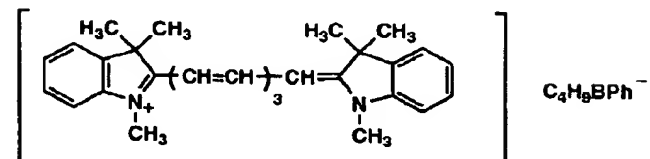
IR22



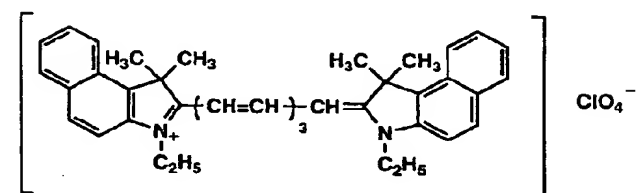
IR23



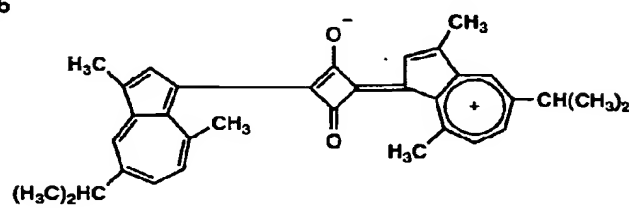
IR24



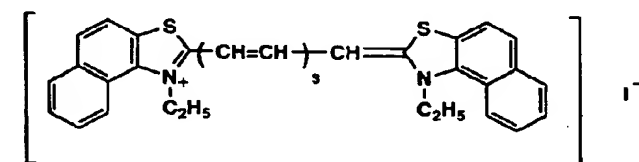
IR25



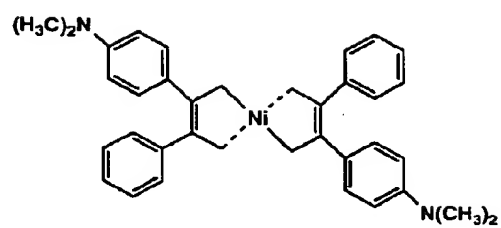
IR26



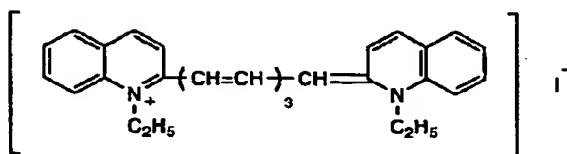
IR27



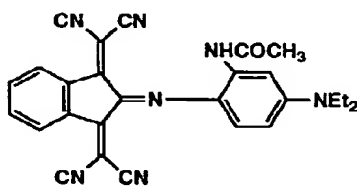
IR28



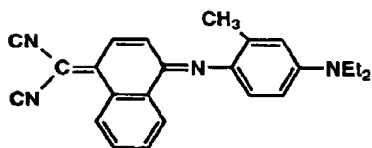
IR29



IR30



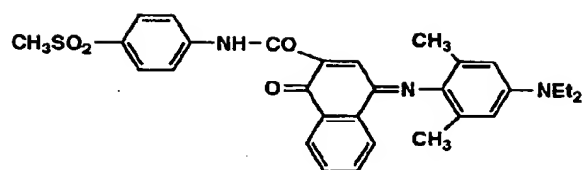
IR31



【0079】

【化10】

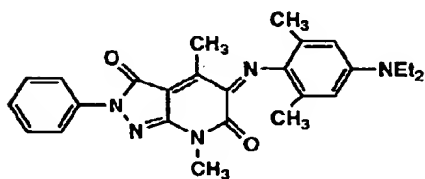
IR32



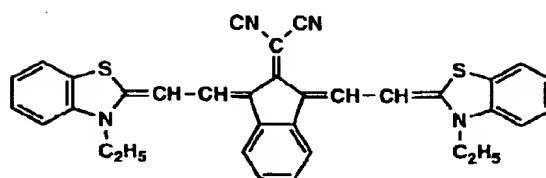
IR33



IR34

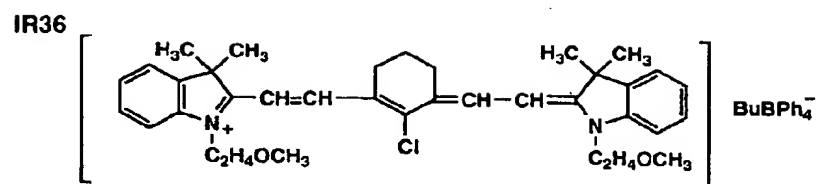


IR35

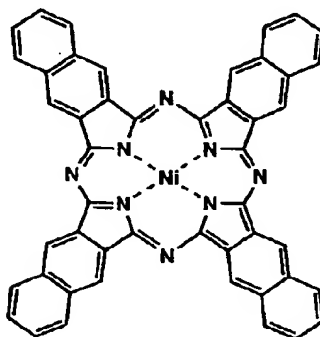


【0080】

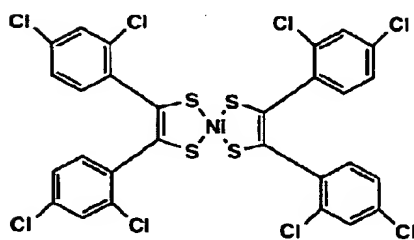
【化11】



IR37



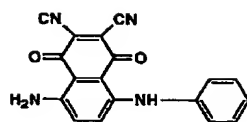
IR38



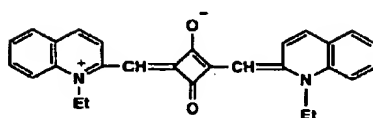
【0081】

【化12】

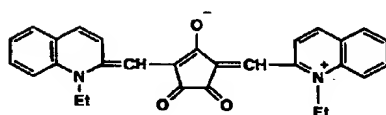
IR39



IR40



IR41

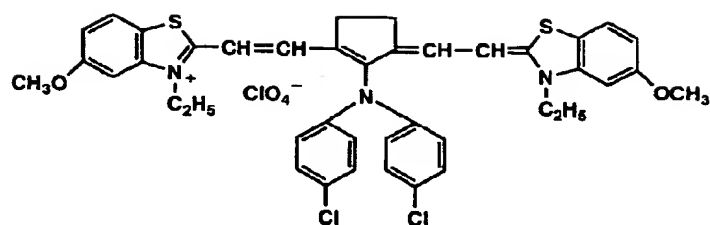


【0082】

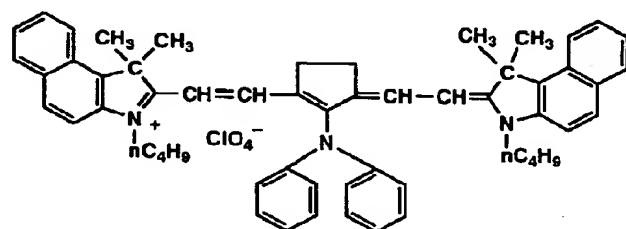
【化13】



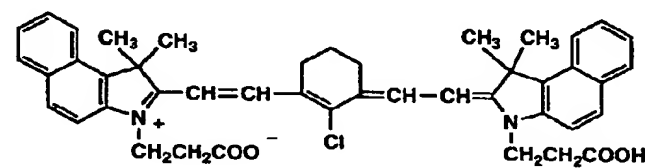
IR42



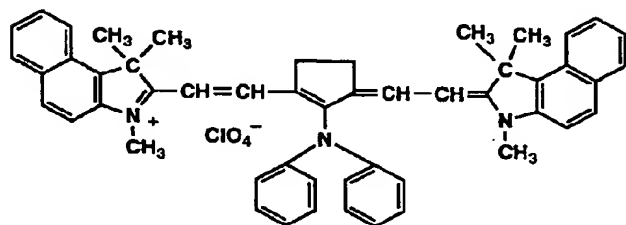
IR43



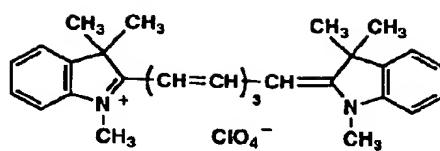
IR44



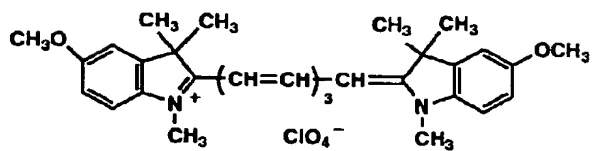
IR45



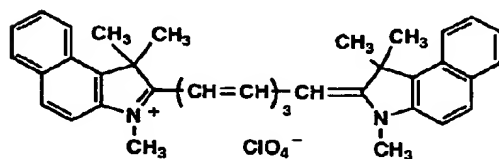
IR46



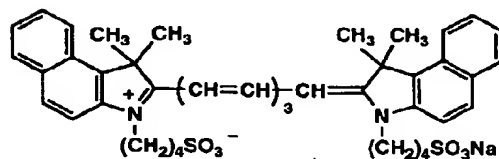
IR47



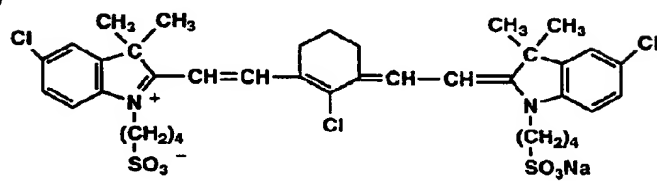
IR48



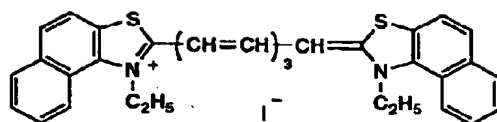
IR49



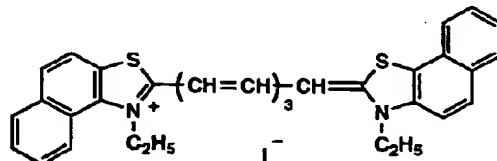
IR50



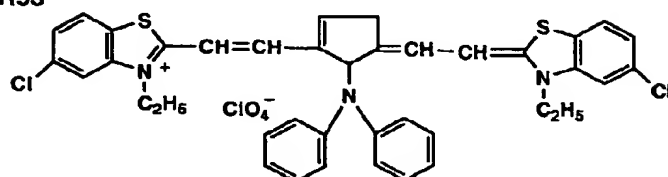
IR51



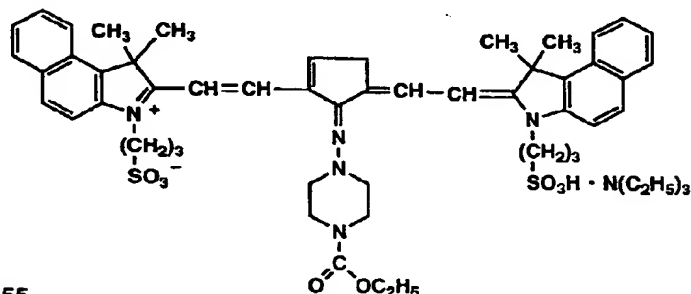
IR52



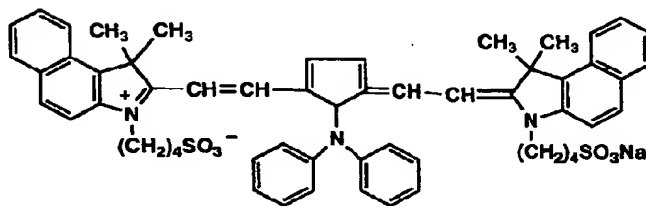
IR53



IR54



IR55



【0085】これらの色素は公知の方法によって合成することができるが、下記のような市販品を用いることもできる。

【0086】日本化薬：IR750（アントラキノン系）；IR002，IR003（アルミニウム系）；IR820（ポリメチン系）；IRG022，IRG033（ジインモニウム系）；CY-2，CY-4，CY-9，CY-20、三井東圧：KIR103，SIR103（フタロシアニン系）；KIR101，SIR114（アントラキノン系）；PA1001，PA1005，PA1006，SIR128（金属錯体系）、大日本イ

ンキ化学：Fastogen blue8120、みどり化学：MIR-101，1011，1021等。その他、日本感光色素、住友化学、富士写真フイルム等の各社からも市販されている。

【0087】本発明において、赤外吸収色素の添加量は、0.5～10重量%の範囲が好ましい。該添加量が10重量%を越えると非画像部（露光部）の現像性が低下し、0.5重量%未満では感度が低下する。

【0088】本発明の感光層組成物は、顔料を有することにより、平版印刷版として用いた際の耐刷性を顕著に改善し得る。顔料としては、公知の有機及び無機の顔料

が挙げられるが、これらは朝倉書店の「色材工学ハンドブック」や誠文堂新光社の「顔料便覧」に記載の顔料が特に制限なく使用できる。又、現像後の可視画性を得るには該顔料が有色であることが好ましく、高濃度が得られることが更に好ましい。その点では、該顔料がフタロシアニン又はカーボンブラックから選ばれるのが耐刷性の向上のみならず、現像後の可視画性を得るのに好適である。

【0089】(水に不溶、かつアルカリ水溶液に可溶な樹脂)このような樹脂としては、例えばノボラック樹脂やヒドロキシスチレン単位を有する重合体、アクリル酸エステルモノマー成分を含む重合体を挙げることができる。

【0090】該ノボラック樹脂としては、例えばフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、特開昭55-57841号に記載されているようなフェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド共重縮合体樹脂、特開昭55-127553号に記載されているようなp-置換フェノールとフェノールもしくは、クレゾールとホルムアルデヒドとの共重縮合体樹脂、特願平9-159865号のような高分子フェノール樹脂等が挙げられる。

【0091】該ヒドロキシスチレン単位を有する重合体としては、例えば特公昭52-41050号に記載されているポリヒドロキシスチレンやヒドロキシスチレン共重合体などを挙げることができる。

【0092】アクリル酸エステルモノマー成分を含む重合体としては、置換又は無置換のアルキルアクリレート、置換又は無置換のアルキルメタクリレートのモノマー成分を含む共重合体が挙げられる。このようなモノマー成分として、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸-2-クロロエチル、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸-2-クロロエチル、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等が挙げられる。

【0093】好ましくは下記に記載するモノマーの混合物を共重合して得られた共重合高分子重量体である。

【0094】1) 芳香族水酸基を有するモノマー、例え

ば、o-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート等。

【0095】2) 脂肪族水酸基を有するモノマー、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、ヒドロキシエチルビニルエーテル等。

【0096】3) アミノスルホニル基を有するモノマー、例えば、m-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、p-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、m-アミノスルホニルフェニルアクリレート、p-アミノフェニルアクリレート、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等。

【0097】4) スルホンアミド基を有するモノマー、例えば、N-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド等。

【0098】5)  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸類、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等。

【0099】6) アクリルアミド若しくはメタクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド等。

【0100】7) フッ化アルキル基を含有するモノマー、例えば、トリフルオロエチルアクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、N-ブチル-N-(2-アクリロキシエチル)ヘプタデカフルオロオクチルスルホンアミド等。

【0101】8) ビニルエーテル類、例えば、エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル類。

【0102】9) ビニルエステル類、例えば、ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等。

【0103】10) スチレン類、例えば、スチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等。

【0104】11) ビニルケトン類、例えば、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等。

【0105】12) オレフィン類、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等。

【0106】13) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン等。

【0107】14) シアノ基を有するモノマー、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-ペンテンニトリル、2-メチル-3-ブテンニトリル、2-シアノエチルアクリレート、o-シアノスチレン、m-シアノスチレン、p-シアノスチレン等

15) アミノ基を有するモノマー、例えばN、N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリブタジエンウレタンアクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-イソプロピルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド等。

【0108】上記共重合高分子重量体は、GPCによって、測定された重量平均分子量が1万~20万であるものが好ましいが、重量平均分子量はこの範囲に限定されるものではない。

【0109】以上の樹脂に併用できるバインダー樹脂としては、ポリエステル系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、セルロース系樹脂、オレフィン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリサルフォン、ポリカプロラクトン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ゴム系樹脂等が挙げられる。又、樹脂内に不飽和結合を有する樹脂、例えばジアリルフタレート樹脂及びその誘導体、塩素化ポリプロピレンなどは前述のエチレン性不飽和結合を有する化合物と重合させることが可能なため用途に応じて好適に用いることができる。

【0110】感光層におけるこれらアルカリ可溶性樹脂の含有量は、20以上90重量%以下の範囲が好ましく、30以上70重量%以下の範囲が更に好ましい。

【0111】ノボラック樹脂と、ヒドロキシスチレン単位を有する重合体又はアクリル酸エステルモノマー成分を含む重合体を併用することが好ましく、混合比は30/70~95/5の範囲が好ましい。

【0112】本発明には、感光層に上記の組成物以外に以下のものを含有することができる。具体例には酸活性光線の照射により酸を発生しうる化合物（以下、酸発生剤）、酸により分解しうる結合部を含有する化合物（以下、酸分解性化合物）、酸の存在下でアルカリに対して不溶化し得る化合物（以下、酸不溶化剤）等が挙げられる。

【0113】（酸発生剤）酸発生剤には各種の公知化合物及び混合物を用いることができる。例えばジアゾニウム、ホスホニウム、スルホニウム、及びヨードニウムのBF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>などの塩、特開平4-42158号に記載のアルキルオニウム塩、有機ハロゲン化合物、オルトキノンジアドスルホニルクロリド、及び有機金属/有機ハロゲン化合物も活性光線の照射の際に酸を形成又は分離する活性光線感光性成分であり、本発明における酸発生剤として使用することができる。原理的には遊離基形成性の光開始剤として知られる有機ハロゲン化合物はハロゲン化水素酸を形成する化合物であり、本発明における酸発生剤として使用することができる。

【0114】前記のハロゲン化水素酸を形成する化合物の例としては米国特許第3,515,552号、同第3,536,489号及び同第3,779,778号及び西ドイツ国特許公開公報第2,243,621号に記載されているものが挙げられ、又例えば西ドイツ国特許公開公報第2,610,842号に記載の光分解により酸を発生させる化合物も使用することができる。又、特開昭50-36209号に記載されているo-ナフトキノンジアド-4-スルホン酸ハロゲニド、特開平7-134410号の酸発生剤、具体的には紫外線で酸多量体を生成するもので例えばオキシスルホニル基、オキシカルボニル基を2個有する化合物が挙げられ、又特開平4-19666号の酸発生剤、具体的にはテトラキス-1,2,4,5-(ポリハロメチル)ベンゼン、トリス(ポリハロメチル)ベンゼン等のハロゲン化アリール、又特開平6-342209号のシリルエーテル含有高分子スルホニウム塩、ハロゲン化アルキルが、特開平9-96900号及び特開平6-67433号のオキシムスルホネート化合物、特開平4-338757号のハロゲン化スルホラン誘導体、特開平6-236024号、特開平6-214391号、特開平6-214392号、特開平7-244378号に記載のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル類、ジアゾ化合物又はジアゾ樹脂を用いることができる。

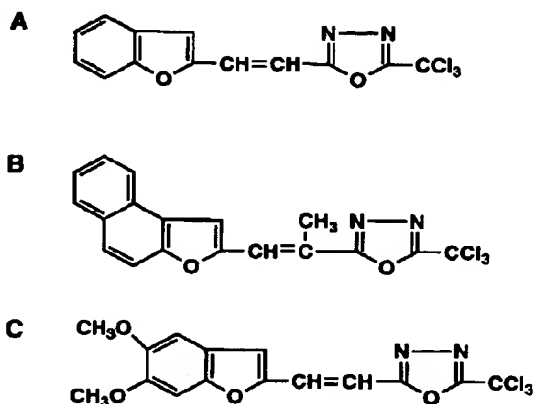
【0115】本発明においては、赤外線露光による画像形成での感度及び画像形成材料として用いた際の保存性等の面から有機ハロゲン化合物が好ましい。有機ハロゲン化合物としては、ハロゲン置換アルキル基を有するオキサジアゾール類が好ましく、ハロゲン置換アルキル基を有するs-トリアジン類が特に好ましい。ハロゲン置

換アルキル基を有するオキサジアゾール類の具体例としては、特開昭60-3626号、特開昭60-138539号に記載の2-ハロメチル-1, 3, 4-オキサジアゾール系化合物が挙げられる。2-ハロメチル-1, \*

\* 3, 4-オキサジアゾール系酸発生剤の好ましい化合物を下記に挙げる。

【0116】

【化16】

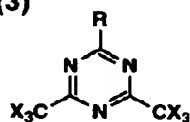


【0117】又上記ハロゲン置換アルキル基を有する s-トリアジン類としては、下記一般式(3)で表される化合物が好ましい。

【0118】

【化17】

一般式(3)



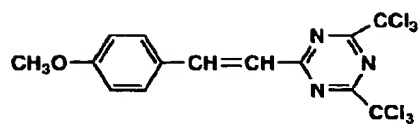
【0119】一般式(3)において、Rはアルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アルコキシ基で置換されていてもよいフェニルビニレン基又はアリール基(例えばフェニル基、ナフチル基)若しくはその置換体を表し、X<sub>3</sub>はハロゲン原子を表す。一般式(3)で表される s-トリアジン系酸発生剤の化合物例を以下に示す。

【0120】

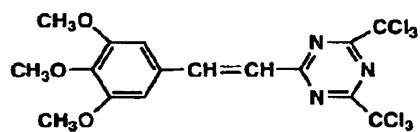
【化18】



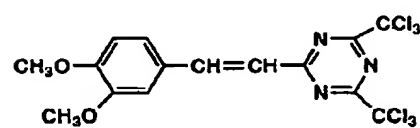
(1)



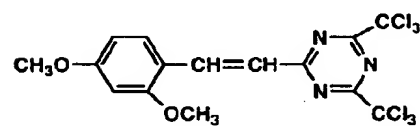
(2)



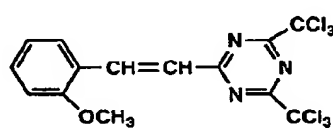
(3)



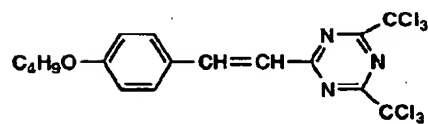
(4)



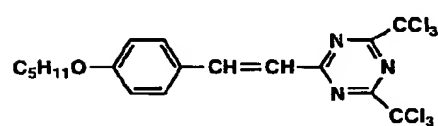
(5)



(6)



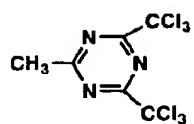
(7)



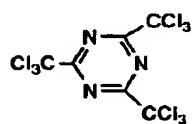
【0122】

【化20】

(8)

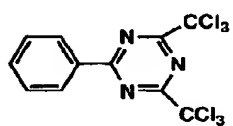


(9)

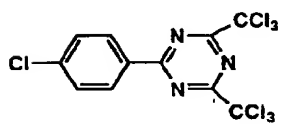


10

(10)

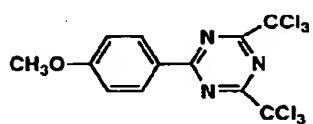


(11)

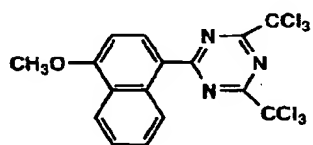


20

(12)

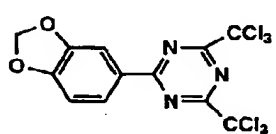


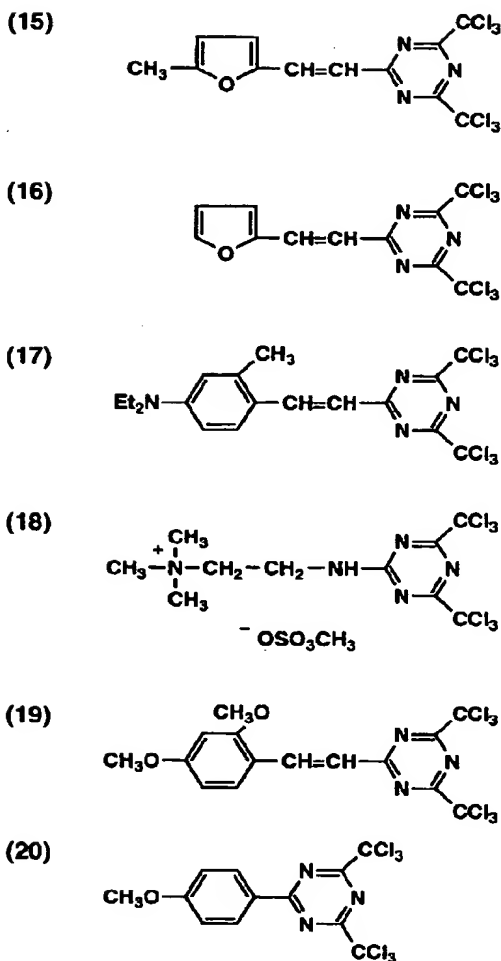
(13)



30

(14)





【0123】s-トリアジン系酸発生剤は又特開平4-44737号、特開平9-90633号、及び特開平4-226454号に具体的に記載されているものを使用できる。

【0124】酸発生剤の最大吸収波長 $\lambda_{max}$ は200～350nmが好ましく、 $\lambda_{max}$ におけるモル吸光係数 $\epsilon$ は1万以上、特に2万以上が好ましい。

【0125】本発明において、光酸発生剤は、以下の1乃至3の何れか1つに該当することも好ましい。

【0126】1. アルカリ可溶性部位を有する、2. ブロモメチルアリールケトン誘導体である、3. トリクロロアセチルアミノ基含有芳香族化合物である。

【0127】1のアルカリ可溶性部位を有するものとしては、例えば以下の①乃至③から選ばれる組み合わせよりなるエステル、①水酸基を2個以上有する化合物とアルキルスルホン酸、②フェノール性水酸基を2個以上有

する化合物とアルキルスルホン酸、③水酸基を2個以上有するアントラセン誘導体とスルホン酸を挙げることができる。

【0128】①の水酸基を2個以上有する化合物とアルキルスルホン酸とのエステルからなる酸発生剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1, 2, 4-ブタントリオールなどのアルコール性水酸基とアルキルスルホン酸とのエステルが挙げられる。このアルキルスルホン酸のアルキル基は $C_nH_{2n+1}$ であり、 $n=1\sim4$ の範囲にあるものが効果的である。アルキル基中の水素の一部又は全部をフッ素或いは塩素等の電気陰性度の大きなハロゲンで置換したものも有効である。光酸発生剤に用いるアルキルスルホン酸エステルはアルコール性水酸基を2個以上含む化合物の水酸基の全てをエステルにする必要はなく、水酸基を残しても良い。それにより、アルカリ水溶液に対する溶解性

を制御することができる。

【0129】②のフェノール性水酸基を2個以上有する化合物とアルキルスルホン酸とのエステルからなる光酸発生剤としては、例えばカテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ピロガロール、オキシヒドロキノン、フロログルシン、トリヒドロベンゾフェノン、テトラヒドロベンゾフェノン、没食子酸エステルなどのフェノール性水酸基とアルキルスルホン酸とのエステルが挙げられる。アルキルスルホン酸のアルキル基は上記①と同様である。光酸発生剤に用いるアルキルスルホン酸エステルはアルコール性水酸基を2個以上含む化合物の水酸基の全てをエステルにする必要はなく、水酸基を残しても良い。それにより、アルカリ水溶液に対する溶解性を制御することができる。

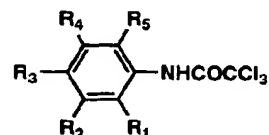
【0130】③の水酸基を2個以上有するアントラセン誘導体とスルホン酸とのエステルからなる光酸発生剤としては、例えばジヒドロキシアントラセン、トリヒドロキシアントラセン、テトラヒドロキシアントラセンの水酸基とスルホン酸とのエステルが挙げられる。スルホン酸としては、アルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸が挙げられる。アルキルスルホン酸のアルキル基は上記①と同様である。光酸発生剤に用いるスルホン酸エステルは水酸基を2個以上含む化合物の水酸基の全てをエステルにする必要はなく、水酸基を残しても良い。それにより、アルカリ水溶液に対する溶解性を制御することができる。

【0131】プロモメチルアリールケトン誘導体としては、プロモメチルアリールケトン或いはジプロモメチルアリールケトンが好ましい。例えば、2-プロモアセチルナフタレン、2-プロモアセチル-6,7-ジメトキシナフタレン、2-プロモアセチルナフタレン、2-ジプロモアセチル-6,7-ジメトキシナフタレン、1-ヒドロキシ-4-プロモ-2-プロモアセチルナフタレン、1-ヒドロキシ-4-プロモ-2-ジプロモアセチルナフタレン、2-ヒドロキシ-1-プロモアセチルナフタレン、1,4-ビス(プロモアセチル)ベンゼン、4,4'-ビス(プロモアセチル)ビフェニル、1,3,5-トリス(プロモアセチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(ジプロモアセチル)ベンゼン等が挙げられ、これらを単独で或いは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0132】又トリクロロアセチルアミノ基含有芳香族化合物としては、以下の構造を有するものが更に好ましい。

【0133】

【化21】



【0134】式中、 $R_1 \sim R_5$ は水素、炭素数4以下のアルキル基又はアルコキシ基、ハロゲン原子、フェニルアミノ基、フェノキシ基、ベンジル基、ベンゾイル基、アセチル基、トリクロロアセチルアミノ基を表し、 $R_1 \sim R_5$ は同じであっても、異なっても良い。具体的には、例えば4-フェノキシトリクロロアセトアニリド、4-メトキシトリクロロアセトアニリド、2,3-ジメトキシトリクロロアセトアニリド、4-メトキシ-2-クロロトリクロロアセトアニリド、3-アセチルトリクロロアセトアニリド、4-フェニルトリクロロアセトアニリド、2,3,4-トリフルオロトリクロロアセトアニリド、2,4,5-トリメチルトリクロロアセトアニリド、2,4,6-トリプロモトリクロロアセトアニリド、2,4,6-トリメチルトリクロロアセトアニリド、2,4-ジクロロトリクロロアセトアニリド、2,4-ジメトキシトリクロロアセトアニリド、2,5-ジクロロトリクロロアセトアニリド、2,5-ジメトキシトリクロロアセトアニリド、2,6-ジメチルトリクロロアセトアニリド、2-エチルトリクロロアセトアニリド、2-フルオロトリクロロアセトアニリド、2-メチルトリクロロアセトアニリド、2-メチル-6-エチルトリクロロアセトアニリド、2-フェノキシアセトアニリド、2-プロピルトリクロロアセトアニリド、3,4-ジクロロトリクロロアセトアニリド、3,4-ジメトキシトリクロロアセトアニリド、3,4-ジメチルトリクロロアセトアニリド、4-ブチルアセトアニリド、4-エチルアセトアニリド、4-フルオロアセトアニリド、4-ヨードアセトアニリド、4-プロピルアセトアニリド、2,3,4,5,6-ペンタフルオロアセトアニリド、4-プロポキシアセトアニリド、4-アセチルアセトアニリド等を挙げることができ、特にこれらは熱安定性が高く、好適な光酸発生剤となりうる。

【0135】本発明において酸発生剤は1種単独でも或いは複数併用可能であり、その含有量は、その化学的性質及び感光層組成物或いはその物性によって広範囲に変えることができるが、感光層組成物の乾燥状態又は画像形成材料とした際の感光層の固形分の全重量に対して約0.1~約20重量%の範囲が適当であり、好ましくは0.2~10重量%の範囲である。

【0136】(酸分解性化合物) 本発明における酸分解性化合物としては、特開昭48-89003号、同51-120714号、同53-133429号、同55-12995号、同55-126236号、同56-17345号に記載されているC-O-C結合を有する化合

物、特開昭60-37549号、同60-121446号に記載されているSi-O-C結合を有する化合物、特開昭60-3625号、同60-10247号に記載されているその他の酸分解化合物を挙げることができ、更に特開昭62-222246号に記載されているSi-N結合を有する化合物、特開昭62-251743号に記載されている炭酸エステル、特開昭62-280841号に記載されているオルトチタン酸エステル、特開昭62-280842号に記載されているオルトケイ酸エステル、特開昭63-10153号に記載されているアセタール及びケタール、特開昭62-244038号に記載されているC-S結合を有する化合物、同63-231442号の-O-C(=O)-結合を有する化合物などを用いることができる。これらのうち、アセタール類及びシリルエーテル類が好ましい。

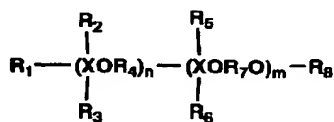
【0137】本発明に用いる酸分解性化合物としては、酸の作用で分解した後、エチレングリコール成分又はプロピレングリコール成分を含むジオール化合物を生成する化合物が好ましい。このようなジオール化合物の例としては、一般式-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-又は-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)-O)<sub>m</sub>-で示される成分を含むものが好ましい。ここでn又はmは1~5の範囲が好ましい。又-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)-O)<sub>m</sub>-で示される共重合成分を含むものも好ましい。これらジオール化合物の具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ペンタプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール-プロピレングリコール共重合体が挙げられる。

【0138】感度及び現像安定性からエチレングリコール及びジエチレングリコールが特に好ましい。更に、これらジオール成分を含むアセタール類又はシリルエーテル類が特に好ましく、特に一般式(4)で示される重縮合化合物が挙げられる。

【0139】

【化22】

一般式(4)



【0140】ここで、nは1以上の整数、mは0を含む整数を示す。Xは炭素原子又はケイ素原子を示し、R<sub>4</sub>はエチレンオキシ基又はプロピレンオキシ基を示し、エチレングリコール成分又はプロピレングリコール成分を

含むジオール化合物に対応する。R<sub>2</sub>、R<sub>5</sub>は水素原子、アルキル基又はアリール基を、R<sub>3</sub>、R<sub>6</sub>はアルキル基、アリール基を示し、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>又はR<sub>5</sub>とR<sub>6</sub>はそれぞれ結合して置換又は無置換の環を形成してもよい。R<sub>7</sub>はアルキレン基を示す。R<sub>1</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキレンオキシ基、ハロゲン原子を、R<sub>8</sub>は水素原子又は-XR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>1</sub>又は-XR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>R<sub>1</sub>を示す。

【0141】アセタール類はアルデヒド、ケトン類のジメチルアセタール又はジエチルアセタールと、前記のジオール化合物との縮合により合成するのが収率の点で好ましい。このようなアルデヒド類としては、アセトアルデヒド、クロラル、エトキシアセトアルデヒド、ベンジルオキシアセトアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、ジフェニルアセトアルデヒド、フェノキシアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、2-フェニル及び3-フェニルアルデヒド、イソブトキシビバリンアルデヒド、ベンジルオキシビバリンアルデヒド、3-エトキシプロパナール、3-シアノ-プロパナール、n-ブタナール、イソブタナール、3-クロル-ブタナール、3-メトキシ-ブタナール、2、2-ジメチル-4-シアノ-ブタナール、2-及び3-エチルブタナール、n-ペンタナール、2-及び3-メチル-ペンタナール、2-ブロム-3-メチル-ペンタナール、n-ヘキサナール、シクロペンタンカルバルデヒド、n-ヘブタナール、シクロヘキサンカルバルデヒド、1，2，3，6-テトラヒドロ-ベンズアルデヒド、3-エチルペンタナール、3-及び4-メチル-ヘキサナール、n-オクタナール、2-及び4-エチル-ヘキサナール、3，5，5-トリメチルヘキサナール、4-メチルヘブタナール、3-エチル-n-ヘブタナール、デカナール、ドデカナール、クロトンアルデヒド、ベンズアルデヒド、2-，3-及び4-プロモベンズアルデヒド、2，4-及び3，4-クロル-ベンズアルデヒド、4-メトキシベンズアルデヒド、2，3-及び2，4-ジメトキシベンズアルデヒド、2-，3-及び4-フルオロ-ベンズアルデヒド、2，3-及び4-メチルベンズアルデヒド、4-イソプロピル-ベンズアルデヒド、3-及び4-テトラフルオロエトキシ-ベンズアルデヒド、1-及び2-ナフトアルデヒド、フルフラール、チオフェン-2-アルデヒド、テレフタルアルデヒド、ピペロナール、2-ピリジンカルバルデヒド、p-ヒドロキシ-ベンズアルデヒド、3，4-ジヒドロキシ-ベンズアルデヒド、5-メチル-フルアルデヒド、バニリン等が挙げられる。又ケトン類としてはフェニルアセトン、1，3-ジフェニルアセトン、2，2-ジフェニルアセトン、クロル-及びブromo-アセトン、ベンジルアセトン、メチルエチルケトン、ベンジループロピルケトン、エチルベンジルケトン、ベンジルメチルケトン、イソブチルケトン、5-メチル-ヘキサ-2-オン、2-メチル-

ペンタン-2-オン、2-メチルペンタン-3-オン、ヘキサン-2-オン、ペンタン-3-オン、2-メチルブタン-3-オン、2, 2-ジメチルブタン-3-オン、5-メチルヘプタン-3-オン、オクタン-2-オン、オクタン-3-オン、オクタン-3-オン、ノナン-2-オン、ノナン-3-オン、ノナン-5-オン、ヘプタン-2-オン、ヘプタン-3-オン、ヘプタン-4-オン、ウンデカン-2-オン、ウンデカン-4-オン、ウンデカン-5-オン、ウンデカン-6-オン、ドデカン-2-オン、ドデカン-3-オン、トリデカン-2-オン、トリデカン-3-オン、トリデカン-7-オン、ジノニルケトン、ジオクチルケトン、2-メチルオクタン-3-オン、シクロプロピルメチルケトン、デカン-2-オン、デカン-3-オン、デカン-4-オン、メチル- $\alpha$ -ナフチルケトン、ジデシルケトン、ジヘプチルケトン、ジヘキシルケトン、アセトフェノン、4-メトキシアセトフェノン、4-クロルアセトフェノン、2, 4-ジメチルアセトフェノン、2-, 3-及び4-フルオロアセトフェノン、2-, 3-及び4-メチルアセトフェノン、2-, 3-及び4-メトキシアセトフェノン、プロピオフェノン、4-メトキシプロピオフェノン、ブチロフェノン、バレロフェノン、ベンゾフェノン、3, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 5-ジメトキシベンゾフェノン、3, 4-ジメトキシベンゾフェノン、3, 4-ジメチルベンゾフェノン、シクロヘキサノン、2-フェニルシクロヘキサノン、2-, 3-及び4-メチルシクロヘキサノン、4-*t*-ブチルシクロヘキサノン、2, 6-ジメチルシクロヘキサノン、2-クロルシクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、シクロノナノン、2-シクロヘキセン-1-オン、シクロヘキシルプロパノン、フラバノン、シクロヘキサン-1, 4-ジオン、シクロヘキサン-1, 3-ジオントロポン、イソホロン等が挙げられる。

【0142】特に好ましいのは25℃における水への溶解性が1以上100 g/L以下であるアルデヒド又はケトン成分である。1 g/L未満では連続処理でスラッジが発生しやすく、又100 g/Lより大きいと形成された画像の解像力が低下する傾向がある。具体例としては、ベンズアルデヒド、4-ヒドロキシベンズアルデヒド、3, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、2-ピリジンカルバルデヒド、ピペロナル、フタルアルデヒド、テレフタルアルデヒド、5-メチル-2-フタルアルデヒド、フェノキシアセトアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、シクロヘキサノカルバルデヒド、バニリン、シクロヘキサノン、シクロヘキセン-1-オン、イソブチルアルデヒド、ペンタナール等が挙げられる。これらの中で連続処理に際し、シクロヘキサノンが最も安定であり好ましい。

【0143】シリルエーテル類はシリル化合物と前記の

ジオール化合物との縮合により合成される。本発明においては、シリルエーテル類は、酸の作用で分解して生成するシリル化合物の25℃における水への溶解性が1以上100 g/L以下であるものが好ましい。

【0144】シリル化合物の具体例としてはジクロロジメチルシラン、ジクロロジエチルシラン、メチルフェニルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルベンジルジクロロシラン等が挙げられる。

【0145】上記アセタール類、シリルエーテル類とも前記のジオール化合物以外に他のアルコール成分を共縮合させてもよい。このアルコール成分の具体例としてはメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコールなどの置換又は無置換のモノアルキルアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルなどのグリコールエーテル系アルコール類、置換又は無置換のポリエチレングリコールアルキルエーテル類やポリエチレングリコールフェニルエーテル類が挙げられる。又、2価アルコールとして、例えば、ペンタン-1, 5-ジオール、*n*-ヘキサン-1, 6-ジオール、2-エチルヘキサン-1, 6-ジオール、2, 3-ジメチルヘキサン-1, 6-ジオール、ヘプタン-1, 7-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、ノナン-1, 7-ジオール、ノナン-1, 9-ジオール、3, 6-ジメチルノナン-1, 9-ジオール、デカン-1, 10-ジオール、ドデカン-1, 12-ジオール、1, 4-ビス-(ヒドロキシメチル)-シクロヘキサン、2-エチル-1, 4-ビス-(ヒドロキシメチル)-シクロヘキサン、2-メチルシクロヘキサン-1, 4-ジエタノール、2-メチルシクロヘキサン-1, 4-ジプロパノール、チオ-ジプロピレングリコール、3-メチルペンタン-1, 5-ジオール、ジブチレングリコール、4, 8-ビス-(ヒドロキシメチル)-トリシクロデカン、2-ブテン-1, 4-ジオール、*p*-キシリレングリコール、2, 5-ジメチルヘキサン-3-イン-2, 5-ジオール、ビス-(2-ヒドロキシエチル)-スルファイド、2, 2, 4, 4-テトラメチルシクロブタン-1, 3-ジオール等が挙げられる。この態様の場合、エチレングリコール成分又はプロピレングリコール成分を含むジオール化合物と他のアルコール成分とのモル比は70/30~100/0が好ましく、85/15~100/0がより好ましい。

【0146】酸分解性化合物の好ましい分子量範囲は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー (GPC) のポリスチレン換算により測定された重量平均分子量M



wが500~10000、好ましくは1000~3000である。

【0147】酸分解性化合物としては、特開昭62-22246号に記載されているSi-N結合を有する化合物、特開昭62-251743号に記載されている炭酸エステル、特開昭62-280841号に記載されているオルトチタン酸エステル、特開昭62-280842号に記載されているオルトケイ酸エステル、特開昭62-244038号に記載されているC-S結合を有する化合物、同63-231442号の-O-C(=O)-結合を有する化合物などを併せて用いることができる。

【0148】(酸不溶化剤) 酸不溶化剤としては、酸の存在下で不溶化しアルカリに対する溶解性を低減させ得る化合物が挙げられる。アルカリに対する溶解性を低減させ得る程度としては、アルカリ可溶性樹脂と架橋するなど、最終的に不溶化することによって該樹脂が全くのアルカリ不溶性を示す物性に変化すればよく、具体的には、露光により前記酸不溶化剤の作用で本来アルカリ可溶性であったものが現像剤として用いるアルカリ溶液に対して不溶性を示し、印刷版上に残存している状態を表す。上記酸不溶化剤としては、メチロール基又はメチロール基の誘導体、メラミン樹脂、フラン樹脂、イソシアネート、ブロックドイソシアネート(保護基を有すイソシアネート)などが挙げられるが、メチロール基又はアセチル化メチロール基を有している化合物又はレゾール樹脂が好ましい。

【0149】酸不溶化剤は、更にシラノール化合物、カルボン酸又はその誘導体を含む化合物、ヒドロキシ基含有化合物、カチオン重合性の二重結合を有する化合物、芳香族基を有する2級又は3級アルコール、メチロール基、アルコキシメチル基又はアセトキシメチル基を有する芳香族を分子中に有するアルカリ可溶性ポリマー、アミノプラスト及び一般式(p)で表される化合物、脂環式アルコール及び/又は複素環式アルコールを挙げることができる。以下、順に説明する。

【0150】シラノール化合物としては、シリコン原子1個当たり、シリコン原子に結合したヒドロキシル基を平均して1個以上有するものである。ここに平均とは、例えば化合物中にヒドロキシル基が結合していないシリコン原子が1個あっても、ヒドロキシル基が2個結合しているシリコン原子が1個あれば同様な効果が得られることである。このようなシラノール化合物として、例えば、ジフェニルシランジオール、トリフェニルシラノール、シス- (1, 3, 5, 7-テトラヒドロキシ) - 1, 3, 5, 7-テトラフェニルシクロテトラシロキサン等を用いることができる。

【0151】シラノール化合物の量は、5~70重量%の範囲であることが好ましい。

【0152】カルボン酸又はカルボン酸誘導体を含む化

合物としてはケイ皮酸、安息香酸、トリル酢酸、トルイル酸、イソフタル酸等の芳香族カルボン酸、イソフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジ-n-ブチル等の芳香族エステル、無水グルタル酸、無水コハク酸、無水安息香酸等の酸無水物、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体等の共重合体が挙げられる。

【0153】ヒドロキシル基を有する化合物としては、グリセリン等の多価アルコール、ポリp-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン・スチレン共重合体、ノボラック樹脂等の高分子化合物が挙げられる。

【0154】カルボン酸又はその誘導体を有する化合物とヒドロキシル基を有する化合物は併用が好ましく、その組成比は当量比で1:30~30~1の範囲であることが好ましい。ヒドロキシル基を有する化合物及びカルボン酸又はその誘導体を有する化合物の一方が高分子化合物である場合がある。ヒドロキシル基を有する化合物が高分子化合物であるとき、この高分子化合物100に対しカルボン酸又はその誘導体を重量比で1~50の範囲の量を用いることが好ましい。またカルボン酸又はその誘導体を有する化合物が高分子化合物であるとき、この高分子化合物100に対しヒドロキシル基を有する化合物を重量比で1~20の範囲の量を用いることが好ましい。

【0155】塗膜形成性の点から、カルボン酸又はその誘導体を有する化合物及びヒドロキシル基を有する化合物の少なくともどちらかが高分子化合物であることが好ましい。しかし、両者が低分子であっても、高分子化合物を混合する等の方法で、塗膜形成を可能とすればよい。該高分子化合物としては、アルカリ可溶性ポリマーが好ましいものとして挙げられる。

【0156】ヒドロキシル基を有する化合物とカルボン酸又はカルボン酸誘導体の両方を同時に有する高分子化合物を用いることができる。この高分子化合物としてはヒドロキシル基を有するp-ヒドロキシスチレンとカルボン酸又はカルボン酸誘導体であるメタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステル、アクリル酸メチル等のアクリル酸エステル、無水マレイン酸、メタクリル酸、アクリル酸等のモノマーの共重合体を用いることができる。

【0157】これらの高分子化合物の重量平均分子量は、1000から50000の範囲内であることが望ましい。分子量が1000未満では十分な耐熱性や塗布特性が得られない。又分子量が50000を越えるとアルカリ水溶液への溶解性が十分でなく、膨潤によるパターンの変形が認められるので高解像性が得られない。

【0158】カルボン酸又はその誘導体を有する化合物、及びヒドロキシル基を有する化合物の量は、5~50重量%の範囲であることが好ましい。

【0159】カチオン重合性の二重結合を有する化合物としてはp-ジイソプロペニルベンゼン、m-ジイソプ

ロペニルベンゼン、ジフェニルエチレン、インデノン、アセナフテン、2-ノルボルネン、2, 5-ノルボルナジエン、2, 3-ベンゾフラン、インドール、5-メトキシインドール、5-メトキシ-2-メチルインドール、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルカルバゾールで表される群から選ばれた少なくとも一種の化合物を挙げることができる。カチオン性二重結合を有する\*

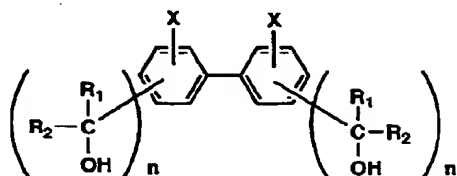
\*化合物の量は、5～50重量%の範囲が好ましい。

【0160】芳香族基を有する2級又は3級アルコールとしては、例えばビフェニル誘導体、ナフタレン誘導体及びトリフェニル誘導体が挙げられ、具体的には、下記一般式(a)～(d)で表される化合物が挙げられる。

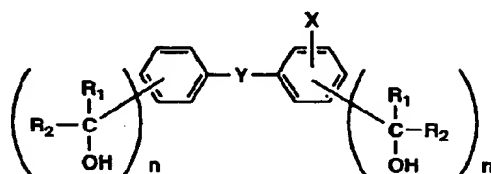
【0161】

【化23】

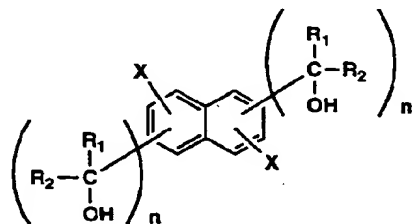
一般式(a)



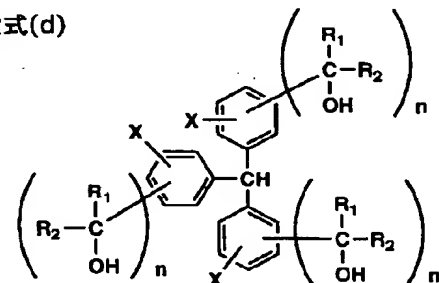
一般式(b)



一般式(c)



一般式(d)



【0162】一般式(a)～(d)において、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、同一でも異なってもよく、各々水素原子、メチル基又はエチル基を表し、Xは水素原子、ハロゲン

原子、メチル基又はメトキシ基を表し、Yは、-SO<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>-, -S-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-を表し、nは1又は2を表す。

【0163】 具体的化合物としては、例えば、4, 4'-ビス(α-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、3, 3'-ビス(α-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、2, 4, 2', 4'-テトラ(α-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、3, 5, 3', 5'-テトラ(α-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、4, 4'-ビス(α-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニルスルホン、3, 3'-ビス(α-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニルスルホン、4, 4'-ビス(α-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニルメタン、3, 3'-ビス(α-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニルメタン、4, 4'-ビス(α-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニルスルフィド、3, 3'-ビス(α-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニルスルフィド、2, 2-ビス(4-α-ヒドロキシイソプロピルフェニル)プロパン、2, 2-\*

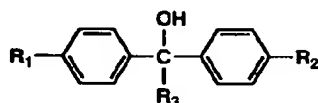
\*ビス(3-α-ヒドロキシイソプロピルフェニル)プロパンなどがある。ナフタレン誘導体は1, 5-ビス(1-ヒドロキシプロピル)ナフタレン、2, 6-ビス(α-ヒドロキシプロピル)ナフタレンなどがある。トリフェニル誘導体はトリス(4-α-ヒドロキシイソプロピルフェニル)メタン、トリス(3-α-ヒドロキシイソプロピルフェニル)メタン、1, 1, 1-トリス(4-α-ヒドロキシイソプロピルフェニル)エタン、1, 1, 1-トリス(3-α-ヒドロキシイソプロピルフェニル)エタンなどがある。

【0164】 芳香族基を有する2級又は3級アルコールとして、更に下記一般式(e)～(g)で表される化合物を挙げることもできる。

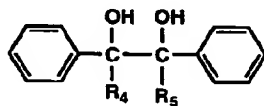
【0165】

【化24】

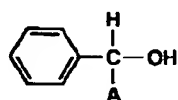
一般式(e)



一般式(f)



一般式(g)



【0166】 一般式(e)において、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は同一でも異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子又はメトキシ基を表し、R<sub>3</sub>は水素原子、フェニル基又はシクロプロピル基を表す。一般式(f)において、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は同一でも異なってもよく、各々水素原子又はフェニル基を表す。一般式(g)において、Aは炭素数4以下のアルキル基又はメチロール基を表す。芳香環に直接結合した炭素にヒドロキシル基を有する2級又は3級アルコールには、フェニルメタノール誘導体、芳香環を有する脂環式アルコール等がある。

【0167】 このフェニルメタノール誘導体としては、例えばジフェニルメタノール、4, 4'-ジフルオロジ

フェニルメタノール、4, 4'-ジクロロジフェニルメタノール、4, 4'-ジメチルジフェニルメタノール、4, 4'-ジメトキシジフェニルメタノール、トリフェニルメタノール、α-(4-ピリジル)-ベンズヒドロール、ベンジルフェニルメタノール、1, 1-ジフェニルエタノール、シクロプロピルジフェニルメタノール、1-フェニルエチルアルコール、2-フェニル-2-プロパノール、2-フェニル-2-ブタノール、1-フェニル-1-ブタノール、2-フェニル-3-ブチン-2-オール、1-フェニル-1-プロパノール、1, 2-ジフェニルエチレングリコール、テトラフェニルエチレングリコール、2, 3-ジフェニル-2, 3-ブタ

ンジオール、 $\alpha$ -ナフトールベンゼイン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジヒドロキシ-p-ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジヒドロキシ-m-ジイソプロピルベンゼン等が挙げられる。

【0168】又、芳香環を有する脂環式アルコールとしては、1-インダノール、2-ブロモインダノール、クロマノール、9-フルオレノール、9-ヒドロキシ-3-フルオレン、9-ヒドロキシキサンテン、1-アセナフテノール、9-ヒドロキシ-3-ニトロフルオレン、チオクロマン-4-オール、9-フェニルキサンテン-9-オール、1,5-ジヒドロキシ-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン、ジベンゾスベレノール、ジベンゾスベロール等が挙げられる。

【0169】更に、上記の他に、2級又は3級アルコールとして1-(9-アンスリル)エタノール、2,2,2-トリフルオロ-1-(9-アンスリル)エタノール、1-ナフチルエタノール等が挙げられる。

【0170】メチロール基、アルコキシメチル基又はアセトキシメチル基を有する芳香環を分子中に有するアルカリ可溶性ポリマーとしては、下記一般式(h)で表される化合物の芳香環上の水素原子を1又は2除いた基を分子中に有するポリマーが挙げられる。

【0171】

【化25】

一般式(h)



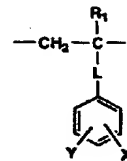
【0172】一般式(h)において、Xはメチロール基、炭素数1~5のアルコキシメチル基又はアセトキシメチル基を表す。Yはアルキル基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、水素原子又はアルコキシ基を表す。

【0173】アルカリ可溶性ポリマーとしては、下記一般式(i)又は(j)で表される繰り返し単位を有する高分子化合物が好ましい。

【0174】

【化26】

一般式(i)



一般式(j)



【0175】一般式(i)及び(j)において、 $R_1$ はアルキル基、水素原子、ハロゲン原子又はシアノ基を表し、Lは単結合、-O-、-O-CO-、-CONR<sub>3</sub>-、-CONR<sub>3</sub>CO-、-CONR<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>-、-NR<sub>3</sub>-、-NR<sub>3</sub>CO-、-NR<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>NR<sub>3</sub>-又は-SO<sub>2</sub>NR<sub>3</sub>CO- ( $R_3$ は水素原子、アルキル基、アラルキル基又は芳香環基を表す)を表す。X及びYは一般式(h)のX及びYと同義である。

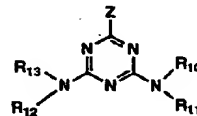
【0176】上記一般式(i)又は(j)で表される繰り返し単位は、ビニルベンジルアルコール、 $\alpha$ -メチルビニルベンジルアルコール、ビニルベンジルアセテート、 $\alpha$ -メチルビニルベンジルアセテート、p-メトキシスチレン、4-メチロールフェニルメタクリルアミド等のモノマーと共重合させるのが好ましい。

【0177】アミノプラストとしては、下記一般式(k)で表される化合物が好ましい。

【0178】

【化27】

一般式(k)



【0179】一般式(k)において、Zは-NRR'又はフェニル基を表す。R、R'、 $R_{10}$ ~ $R_{13}$ は各々水素原子、-CH<sub>2</sub>OH、-CH<sub>2</sub>ORa又は-CO-ORaを表す。Raはアルキル基を表す。

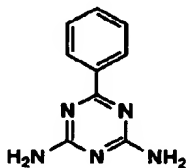
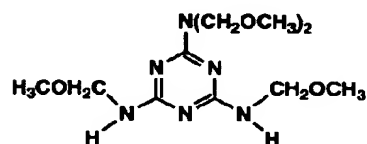
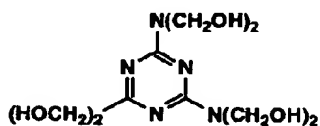
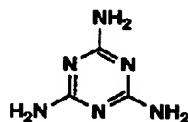
【0180】一般式(k)で表されるメラミン又はベンゾグアナミンは市販品として簡単に入手でき、又それらのメチロール体はメラミン又はベンゾグアナミンとホルマリンとの縮合によって得られる。又、エーテル類はメチロール体を公知の方法により各種アルコールで変性することにより得られる。一般式(k)のRaで示されるアルキル基としては、直鎖又は分岐していてもよい炭素数1~4のアルキル基が好ましい。

【0181】一般式(k)で表される化合物の具体例と

しては下記等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0182】

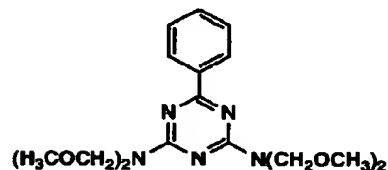
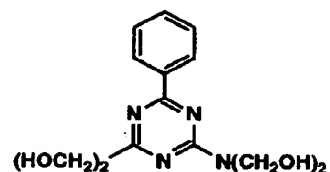
【化28】



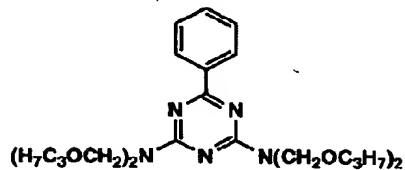
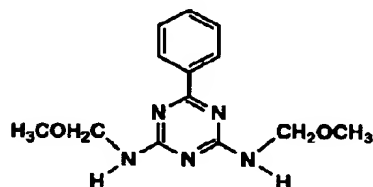
【0183】

【化29】

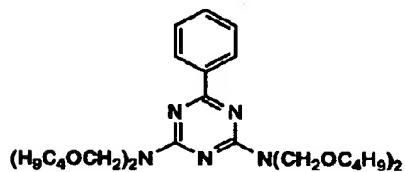
10



20



30



【0184】 アミノプラストとして、下記一般式(1)で表される化合物、下記一般式(m)で表されるような結合を介して複数のトリアジン核が結合したメラミン樹脂、及び下記一般式(n)又は(o)で表される化合物も使用することができる。

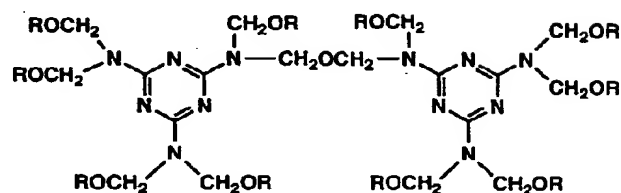
40 【0185】

【化30】

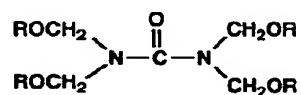
一般式(l)



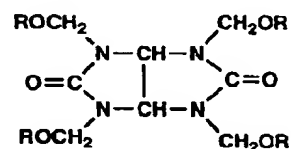
一般式(m)



一般式(n)



一般式(o)



【0186】一般式(1)～(o)において、Rは水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。

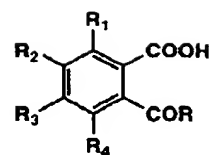
【0187】一般式(p)で表される化合物は以下のものである。

【0188】

【化31】

40

一般式(p)



【0189】式中、Rは水素原子、炭素数3以下のアルキル基、アリール基又はトリル基を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は各々、水素原子、炭素数3以下のアルキル基

又は炭素数3以下のアルコキシ基を表す。

【0190】一般式(p)で表される化合物として、 $\alpha$ -アセチル安息香酸、 $\alpha$ -アルデヒド安息香酸、 $\alpha$ -ベンゾイル安息香酸、 $\alpha$ -トルオイル安息香酸、 $\alpha$ -アセトキシ安息香酸を用いることが望ましい。又、感光層中の一般式(p)で表される化合物の含有量は5~50重量%の範囲が適当であり、好ましくは10~30重量%である。

【0191】脂環式アルコールとしては、例えば、2-アダマンタノール、2-メチル-2-アダマンタノール、2-エチル-2-アダマンタノール、2-プロピル-2-アダマンタノール、2-ブチル-2-アダマンタノール、*exo*-ノルボルネオール、*endo*-ノルボルネオール、ボルネオール、DL-イソボルネオール、テルピネン-4-オール、S-シス-ベルベノール、イソピノカンフェノール、ピナンジオール等が挙げられる。

【0192】複素環式アルコールとしては、例えば1,4-ジオキサン-2,3-ジオール、5-メチル-1,4-ジオキサン-2,3-ジオール、5,6-ジメチル-1,4-ジオキサン-2,3-ジオール、DL-*exo*-ヒドロキシトロピノン、4-ヒドロキシ-4-フェニルピペリジン、3-キヌシリジノール、4-クロマノール、チオクロマン-4-オール、DL-マバロン酸ラクトン等が挙げられる。複素環式アルコールは、複素環にO又はSを含むものが好ましい。

【0193】上記アルコールには、脂環式アルコール、複素環式アルコールの他に、更に2級又は3級アルコールを加えて用いてもよい。脂環式又は複素環式アルコールの含有量は5~50重量%が適当であり、好ましくは10~30重量%である。

【0194】その他に色素、紫外線吸収剤、酸増殖剤等を添加することもできる。

【0195】(色素)ここでの色素は露光による可視画像(露光可視画像)と現像後の可視画像を得ることを目的として使用される。

【0196】該色素としては、フリーラジカル又は酸と反応して色調が変化するものが好ましく使用できる。

「色調が変化する」とは、無色から有色の色調への変化、有色から無色或いは異なる有色の色調への変化の何れをも包含する。好ましい色素は酸と塩を形成して色調を変化するものである。例えば、ビクトリアピュアブルーBOH(保土谷化学社製)、オイルブルー#603(オリエント化学工業社製)、パテントピュアブルー(住友三國化学社製)、クリスタルバイオレット、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルバイオレット、メチルグリーン、エリスロシンB、ペイシックフクシン、マラカイトグリーン、オイルレッド、m-クレゾールパープル、ローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、シアノ

-p-ジエチルアミノフェニルアセトアニリド等に代表されるトリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、オキサジン系、キサンテン系、イミノナフトキノン系、アゾメチン系又はアントラキノン系の色素が有色から無色或いは異なる有色の色調へ変化する変色剤の例として挙げられる。

【0197】一方、無色から有色に変化する変色剤としては、ロイコ色素及び例えば、トリフェニルアミン、ジフェニルアミン、 $\alpha$ -クロロアニリン、1,2,3-トリフェニルグアニジン、ナフチルアミン、ジアミノジフェニルメタン、p, p'-ビス-ジメチルアミノジフェニルアミン、1,2-ジアニリノエチレン、p, p', p''-トリス-ジメチルアミノトリフェニルメタン、p, p'-ビス-ジメチルアミノジフェニルメチルイミン、p, p', p''-トリアミノ- $\alpha$ -メチルトリフェニルメタン、p, p'-ビス-ジメチルアミノジフェニル-4-アニリノナフチルメタン、p, p', p''-トリアミノトリフェニルメタンに代表される第1級又は第2級アリールアミン系色素が挙げられる。

【0198】又、単に感光層を着色するだけの色素を添加してもよい。このような目的で使用する色素としては有機系の顔料、例えばフタロシアニン顔料、銅フタロシアニンレーキ顔料、ジオキサジン顔料、スレン系顔料、塩基性染料レーキ顔料を挙げることができ、好ましくはフタロシアニン顔料、ジオキサジン顔料である。これらの顔料を用いる場合、系内に均一に分散させるために、分散剤、例えばイプシロンカプロラクトン、カチオン性海面活性剤、アニオン性海面活性剤、ノニオン性海面活性剤、ポリウレタン樹脂、ビニール樹脂、不飽和ポリエステル等とへいようすることが好ましい。

【0199】これら上述したうち、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、フタロシアニン系が好ましい。

【0200】上記の変色剤の感光層組成物中に占める割合は、0.01以上10重量%以下であることが好ましく、更に好ましくは0.02以上5重量%以下である。これらの化合物は、単独或いは2種以上混合して使用できる。尚、特に好ましい色素はビクトリアピュアブルーBOH、オイルブルー#603である。

【0201】(酸増殖剤)酸増殖剤を用いてもよく、比較的強い酸の残基で置換された化合物であって、比較的容易に脱離反応を引き起こして、酸を発生する化合物である。従って、酸触媒反応によって、この脱離反応を大幅に活性化させることができ、酸の不存在下では安定であるが、酸の存在下では容易に熱化学反応によって酸を生成させることが可能となる。このような性質をもつ酸増殖剤を光酸発生剤と組み合わせることによって、飛躍的に感光速度が向上された光反応性組成物を得ることが可能となる。酸触媒反応によって分解して再度酸(以下の一般式でZOH)を発生する。1回の反応で1つ以上

75

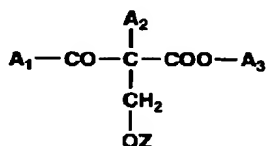
の酸が増えており、反応の進行に伴って加速的に反応が進む。発生した酸自体が自己分解を誘起するために、ここで発生する酸の強度は酸解離定数、(pKa)として3以下であり、特に2以下であることが好ましい。これより弱い酸であれば、自己分解を引き起こすことができない。このような酸として、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、トリフェニルホスホン酸などを挙げることができる。具体的には、以下の化合物を例示することができる。

【0202】第1に、一般式(5)で表される有機酸エステル化合物が挙げられる。

【0203】

【化32】

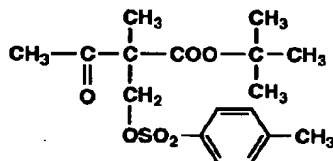
## 一般式(5)



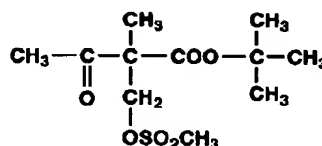
20

\*

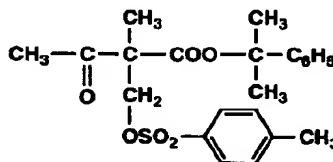
AI-1



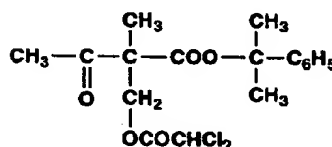
AI-2



AI-3



AI-4

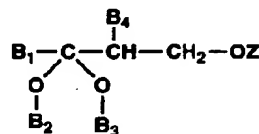


【0207】第2に、一般式(6)で表されるアセター 40  
ル基又はケタール基を持つ有機酸エステルを挙げること  
ができる。

【0208】

【化34】

## 一般式(6)



【0209】式中、Zは前記と同義であり、B<sub>1</sub>は水素 50  
原子、アルキル基又はアリール基であり、B<sub>2</sub>、B<sub>3</sub>はメ  
チル或いはエチル基又は両者でエチレン又はプロピレン  
基を形成し、B<sub>4</sub>は水素原子又はメチル基を示す。

76

\*【0204】式中、A<sub>1</sub>はC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>までのアルキル基又は  
アリール基を示し、A<sub>2</sub>はC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>までのアルキル基  
を示し、A<sub>3</sub>はビス(p-アルコキシフェニル)メチル  
基、2-アルキル-2-プロピル基、2-アリール-2-  
プロピル基、シクロヘキシル基又はテトラヒドロピラ  
ニル基を示し、Zは酸解離定数(pKa)が3以下であ  
るZOHで示される酸の残基を示す。

【0205】この化合物に酸が作用すると、エステル基  
が分解してカルボン酸となり、これが更に脱カルボン酸  
を引き起こしてから酸(ZOH)が容易に脱離する。以  
下に、一般式(5)で表される有機酸エステル化合物の  
具体例を挙げる。

【0206】

【化33】



77

78

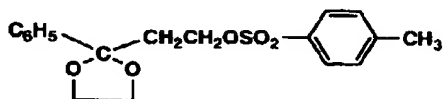
【0210】この化合物は酸の作用でアセタール基又はケタール基が分解してβ-アルデヒド又はケトンとなり、これからZOHが容易に脱離する。以下に、一般式\*

\* (6) で表される有機酸エステルの具体例を挙げる。

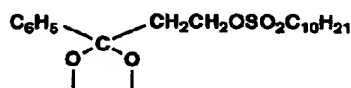
【0211】

【化35】

AI-5



AI-6

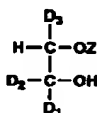


【0212】第3に、一般式(7)で表される有機酸エステルを挙げることができる。

【0213】

【化36】

一般式(7)



※水素原子、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>までのアルキル基又はアリール基を示し、D<sub>2</sub>、D<sub>3</sub>はC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>までのアルキル基又は双方で脂環状構造を形成するアルキレン或いは置換アルキレン残基を示す。

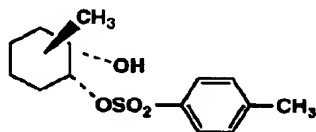
【0215】この化合物は酸触媒によって水酸基が脱離してカルボカチオンを形成し、水素移動してからZOHが発生するものと推定される。以下に、一般式(7)で表される有機酸エステルの具体例を挙げる。

【0216】

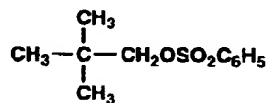
【化37】

【0214】式中、Zは前記と同義であり、D<sub>1</sub>、D<sub>2</sub>は※

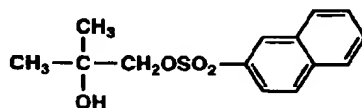
AI-7



AI-8



AI-9

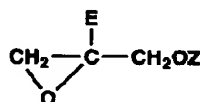


【0217】第4に、一般式(8)で表されるエポキシ環を有する有機酸エステルを挙げることができる。

【0218】

【化38】

一般式(8)



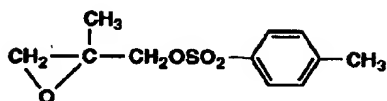
【0219】式中、Zは前記と同義であり、EはC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>までのアルキル基又はフェニル基を示す。

【0220】この化合物に酸が作用すると、エポキシ環の開環の生成に伴ってβ-炭素にカチオンが形成され、水素移動の結果、有機酸が発生するものと推定される。以下に、一般式(8)で表される有機酸エステルの具体例を挙げる。

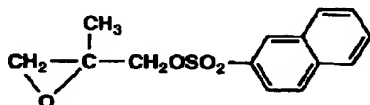
【0221】

【化39】

Al-10



Al-11



【0222】これらの化合物は酸が作用しない限り室温で安定に存在する。これらの化合物の酸触媒分解が引き起こされるためには一定以上の酸強度が必要とされるが、酸解離定数(pKa)で約2以下であることが望ましい。これ以上の酸解離定数、即ちこれ以上弱い酸であれば、酸増殖剤の反応を引き起こすことができない。

【0223】又、感光性組成物中に含有されるこれらの酸増殖剤の量は0.01以上10重量%以下が好ましいが、より好ましくは0.1以上5重量%以下である。

【0224】(マット剤)本発明には、感光層の乾燥膜厚以上の粒径を有するマット剤を感光層中に含有することが好ましく、又感光層表面にマット剤を有することも好ましい。中でもマット剤を層表面に固着することが好ましい。

【0225】マット剤(微粉末又は微粒子)の好ましい具体例としては、ポリ酢酸ビニル、ポリビニリデンクロリド、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸アルキルエステル、ポリスチレン及びポリスチレン誘導体並びにこれらの重合体を形成する単量体を用いた共重合体、ポリビニルメチルエーテル、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラール、二酸化ケイ素、珪藻土、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、ガラス、アルミナ、デキストリン、澱粉、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、多糖脂肪酸エステル、合成高分子等を挙げることができる。これらマット剤は現像液に可溶であることが好ましく、

【0226】例えば、現像液として強アルカリ性水溶液を使用する場合は、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アルキルエステル、ポリスチレン誘導体、及びフェノール樹脂等が好ましく適用される。他の現像液として、アルコール類、グリコール類、ケトン類等の有機溶媒を用いた場合には、セルロース誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコ-

ル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニリデンクロリド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸アルキルエステル、ポリスチレン、アクリル酸アルキルエステル、アクリルアミド、スチレンを単量体の1つとする共重合体、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等が好ましく適用される。

【0227】感光層表面に固着される融成物を形成するための融解性高分子からなるマット剤を、感光層表面にパウダリング(振りかける、或いは分散、散布)し、加熱処理することにより該マット剤が融解現象を起こし、温度の降下に伴い固形化し球状帽子型の融成物を形成する。

【0228】これらマット剤として好ましいものは、ポリ酢酸ビニル、ポリビニリデンクロリド、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸アルキルエステル、ポリスチレン及びポリスチレン誘導体並びにこれらの重合体の単量体を用いた共重合体、ポリビニルメチルエーテル、エポキシ樹脂、可融性フェノール樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラール等を挙げることができる。これらは感光層組成物の現象液に応じて適宜選択することが望ましく、例えば現象液に強アルカリ性水溶液を使用する場合、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アルキルエステル、ポリスチレン誘導体、及び可融性フェノール樹脂等が好ましく適用される。又アルコール類、グリコール類、ケトン類等有機溶媒を用いた場合は、セルロース誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニリデンクロリド、ポリアクリル酸アルキルエステル、ポリスチレン、エポキシ樹脂、可融性フェノール樹脂及びアクリル酸、アクリルアミド、アクリル酸アルキルエステル、スチレンを少なくとも単量体の1つとする共重合体等が好ましく適用される。

【0229】上記マット剤の形状は、球形、不定形、その他の特定形状でもよく、又マット剤は、マット剤同士凝集防止を目的として表面を改質しても差し支えない。マット剤の平均粒径は、感光層内に設ける場合0.1~30μmが好ましく、1~10μmがより好ましい。この際、感光層の乾燥膜厚よりも大きい粒径を有するマット剤が存在することが必須である。一方、感光層表面に存在せしめる場合には、0.01~20μmが好ましく、0.1~10μmがより好ましい。

【0230】マット剤を形成する方法として、該マット剤を感光層に含有せしめる場合には、該マット剤を感光層塗布液に添加し、超音波分散でマット剤を分散した直後に、得られた感光層塗布液を支持体に塗設する。他方、感光層の表面にマット剤を存在せしめる場合には、感光層表面のマット剤付き量を0.005~3g/m<sup>2</sup>

とするのが好ましく、 $0.05 \sim 1 \text{ g/m}^2$ とするのがより好ましい。

【0231】感光層の表面にマツト剤を存在せしめる具体的な方法としては、例えばマツト剤をパウダリングする、マツト剤の分散液を感光層に直接塗布し、乾燥時に表面に融着させる、マツト剤の分散液又は溶液をスプレーし（吹き付ける）、乾燥時に表面に融着させる方法等を挙げることができる。

【0232】パウダリングする方法、即ち感光層表面にマツト剤を振りかけるには、マツト剤を粉体塗布法、流動浸漬法、静電粉体吹き付け法、静電流動浸漬法等の方法により、予め支持体上に形成しておいた感光層上に均一に分散或いは散布するのがよい。そしてパウダリングの後、適宜加熱処理（融着処理）を行うことにより感光層表面にマツト剤を融着させることができる。融着処理は、熱風又は赤外線ヒーター等の熱源を用いて $50 \sim 130^\circ\text{C}$ に加温された炉内に入れるか、加熱ロールを介してマツト剤を融解させる。このとき一部のマツト剤同士が一体化することもあり、得られる融成物は感光層上に球状帽子型となって固着分散し、本発明のブロッキング防止という効果を有効に奏することができる。マツト剤同士の接触は融成物の表面及び内部に固着せしめられるが、印刷版には何ら影響を及ぼすことはない。

【0233】マツト剤の分散液を感光層に直接塗布し、乾燥時に表面に融着させる場合には、感光層を溶解しない有機溶媒又は水、複数種からなる混合溶剤にマツト剤を添加し、超音波分散で該マツト剤を分散した直後に感光層上にマツト剤分散液を塗設し乾燥することにより達成される。

【0234】マツト剤の分散液をスプレーし、乾燥時に表面に融着させる場合には、マツト剤の超音波分散液を感光層表面にスプレーし、乾燥して表面に融着させることにより達成される。分散液の分散溶媒としては防爆や環境適性、作業適性等の点で水が好ましく、又マツト剤分散液のマツト剤の含有率は $10 \sim 30$ 重量%が望ましい。スプレーの方法としては、エアースプレー法、エアレススプレー、静電エアースプレー、静電霧化静電塗布法等の公知の方法が採用可能である。

【0235】（紫外線吸収剤）紫外線吸収剤としては、公知の種々のものを用いることができ、例えばサルチル酸系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系等が挙げられるが、これらの具体的な若干例を以下に示す。

【0236】*p*-tert-ブチルフェニルサリシレート、*p*-オクチルフェニルサリシレート、フェニルサリシレート、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒ

ドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス( $\alpha$ , $\alpha'$ -ジメチルベンジルフェニル))-5-クロロベンゾトリアゾール。

【0237】これらの紫外線吸収剤のうち好ましいものは、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系のものである。これらの紫外線吸収剤は単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

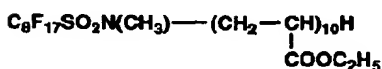
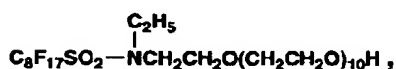
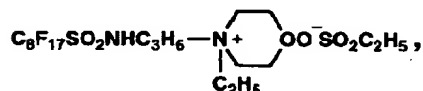
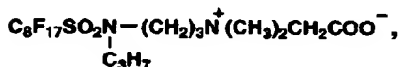
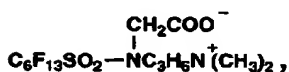
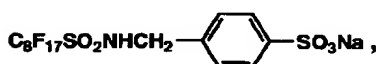
【0238】本発明に用いられる紫外線吸収剤の添加量は、使用するレーザー光源（吸収波長、強度）を考慮して選択されるが、本発明においては、 $1 \text{ m}^2$ 当たり $0.01 \sim 10 \text{ g}$ の範囲とすることが好ましく、特に好ましくは $0.1 \sim 5 \text{ g}$ の範囲である。

【0239】（界面活性剤）界面活性剤としてノニオン性、フッ素系界面活性剤が好ましく、特にノニオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミド、ポリエチレングリコール等が挙げられる。ノボラック樹脂は感光性組成物に対して $20 \sim 80$ 重量%の範囲で含有させることが好ましく、ノニオン界面活性剤は感光性組成物に対して $0.01 \sim 10$ 重量%の範囲で含有させることが好ましく、 $0.1 \sim 1.0$ 重量%の範囲がより好ましい。

【0240】又、フッ素系界面活性剤は $0.001 \sim 5$ 重量%含有させることが経時による非画像部の汚れ発生防止の点から好ましい。フッ素系界面活性剤としては例えば次のような化合物が挙げられる。

【0241】

【化40】



【0242】フッ素系界面活性剤としては市販品を用いることもでき、例えばサーフロン「S-381」、「S-382」、「SC-101」、「SC-102」、「SC-103」、「SC-104」（何れも旭硝子（株）製）、フロラード「FC-430」、「FC-431」、「FC-173」（何れもフロロケミカル・住友スリーエム製）、エフトップ「EF352」、「EF301」、「EF303」（何れも新秋田化成（株）製）、シュベゴフルアール「8035」、「8036」（何れもシュベグマン社製）、「BM1000」、「BM1100」（いずれもビーエム・ヒミー社製）、メガ

ファック「F-171」、「F-177」（いずれも大日本インキ化学（株）製）、などを挙げることができる。

【0243】本発明におけるフッ素系界面活性剤のフッ素含有割合は、0.05～2%、好ましくは0.1～1%である。上記のフッ素系界面活性剤は、1種又は2種以上を併用することができ、又その他の界面活性剤と併用することができる。

【0244】更に感光性組成物には、感脂性を向上するために親油性の樹脂を添加することができる。上記親油性の樹脂としては、例えば、特開昭50-125806号に記載されているような、炭素数3～15のアルキル基で置換されたフェノール類とアルデヒドの縮合物、例えば、ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂などが使用可能である。

【0245】感光層には、ニトロセルロース、メタル粉などの自己酸化性化合物、紫外線吸収剤などを添加するのも好ましい。

【0246】〔3〕感光性平版印刷版の製造方法  
本発明の用いられる感光性平版印刷版は、前記各成分を溶解する下記の溶媒に溶解させて、これらを〔1〕にて記載した支持体の表面に塗布、乾燥して感光層を設けて得られる。

【0247】上記溶媒としては、例えばn-プロパノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、sec-ブタノール、イソブタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、n-ヘキサノール、2-ヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、1-オクタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-ヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタングリコール、ジメチルトリグリコール、フリフリルアルコール、ヘキシレングリコール、ヘキシルエーテル、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチルブタノール、ブチルフェニルエーテル、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルカルビトール、エチルカルビトール、エチルカルビ

トールアセテート、ブチルカルビトール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトニルアセトン、イソホロン、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、炭酸プロピレン、酢酸フェニル、酢酸-sec-ブチル、酢酸シクロヘキシル、シュウ酸ジエチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、γ-ブチラクトン、3-メトキシ-1-ブタノール、4-メトキシ-1-ブタノール、3-エトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、3-メトキシ-3-エチル-1-ペンタノール、4-エトキシ-1-ペンタノール、5-メトキシ-1-ヘキサノール、3-ヒドロキシ-2-ブタノン、4-ヒドロキシ-2-ブタノン、4-ヒドロキシ-2-ペンタノン、5-ヒドロキシ-2-ペンタノン、4-ヒドロキシ-3-ペンタノン、6-ヒドロキシ-2-ペンタノン、4-ヒドロキシ-3-ペンタノン、6-ヒドロキシ-2-ヘキサノン、3-メチル-3-ヒドロキシ-2-ペンタノン、メチルセルソルブ (MC)、エチルセルソルブ (EC) 等が挙げられる。

【0248】又アリールアルコール、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アニソール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチルカルビトール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン、アセトン、メチルプロピルケトン、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、ジエチルケトン、エチルブチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、3-ヒドロキシ-2-ブタノン、4-ヒドロキシ-2-ブタノン、酢酸-2-メトキシエチル、酢酸-2-エトキシエチル、酢酸メトキシブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸ブチル、N-メチル-2-ピロリドン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド (DMAc)、n-ペンタン、2-メチルペンタン、3-エチルペンタン、メチルシクロペンタン、n-ヘキサン、イソヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、エチルベンゼン、o-ジエチルベンゼン、m-ジエチルベンゼン、p-ジエチルベンゼン、クメン、n-アミルベンゼン、ジメチルジグリコール (DMDG)、エタノール等も挙げられる。これら溶媒は、単独で或いは2種以上混合して使用することができる。

【0249】保存安定性向上、露光後の経時小点再現性低下の抑制には塗布液のpHを調整し3.5以上8.0以下、より好ましくは4.0以上6.5以下としてもよ

い。

【0250】3.5以下では上記の効果が望めず、又8.0以上では感度低下が著しい。

【0251】このようなpH調整剤として、塩基性化合物を添加してもよい。塩基性化合物は、プロトンを補足可能なものであり、具体的には無機又は有機のアンモニウム塩類、有機アミン類、アミド類、尿素やチオ尿素及びその誘導体、チアゾール類、ピロール類、ピリジン類、ピペラジン類、グアニジン類、インドール類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、モルホリン類、ピペリジン類、アミジン類、フォルムアジン類、ピリジン類、シッフ塩基、弱酸とナトリウム又はカリウムとの塩、特開平8-123030号記載の塩基性窒素含有樹脂、特開平9-54437号記載の有機塩基性化合物、特開平8-211598号記載のチオスルホネート化合物、特開平7-219217号記載の加熱中性化塩基性化合物（スルホンヒドラジド化合物等）が挙げられる。尚、加熱中性化塩基性化合物を使用する場合は露光後現像処理する前に加熱することで感度が大幅に向上する。以下に具体例を挙げる。

【0252】アミン化合物としては酢酸アンモニウム、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n-プロピルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリベンジルアミン、オクタデシルベンジルアミン、ステアリルアミン、α-フェニルエチルアミン、β-フェニルエチルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、水酸化テトラメチルアンモニウム、アニリン、メチルアニリン、ジメチルアニリン、ジフェニルアニリン、トリフェニルアニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、o-アニシジン、m-アニシジン、p-アニシジン、o-クロルアニリン、m-クロルアニリン、p-クロルアニリン、o-ブロムアニリン、m-ブロムアニリン、p-ブロムアニリン、o-ニトロアニリン、m-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,4,6-トリニトロアニリン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ベンジジン、p-アミノ安息香酸、スルファニル酸、スルファニルアミド、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ピペリジン、ピペラジン、2-ベンジルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾリン、2,4,5-トリフルル-2-イミダゾリン、1,2-ジフェニル-4,4-ジメチル-2-イミダゾリン、2-フェニル-2-イミダゾリン、1,2,3-トリフェニルグアニジン、1,2-ジトリルグアニジ

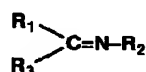
ン、1, 2-ジシクロヘキシルグアニジン、1, 2, 3-トリシクロヘキシルグアニジン、グアニジントリクロロ酢酸塩、N, N'-ジベンジルピペラジン、4, 4'-ジチオモルホリン、モルホリウムトリクロロ酢酸、2-アミノ-ベンゾチアゾール、2-ベンゾイルヒドラジノ-ベンゾチアゾール、アリル尿素、チオ尿素、メチルチオ尿素、アリルチオ尿素、エチレンチオ尿素等が挙げられる。

【0253】シッフ塩基の具体的化合物は、以下の一般式(9)で表される構造を分子中に少なくとも1つ有する化合物を挙げることができる。

【0254】

【化41】

一般式(9)



【0255】但し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は炭化水素基(例えばメチル基、イソプロピル基、オクチル基、ヘプタデシル基等のアルキル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基など)、R<sub>3</sub>は水素原子又は炭化水素基(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>で挙げたのと同様の基)を表す。

【0256】上記構造を有する化合物は、アルデヒド又はケトンとアミンの縮合により合成することができる。

【0257】具体的には、多価のアミン類と1価のアルデヒド類又は1価のケトン類、1価のアミン類と多価のアルデヒド類又は多価のケトン類との縮合反応及び、2価のアミン類と2価のアルデヒド類又は2価のケトン類との縮重合反応等により合成することができる。

【0258】1価のアミン類の例としては、メチルアミン、プロピルアミン、n-ブチルアミン、n-アミルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ナノニルアミン、n-デシルアミン、n-ドデシルアミン、n-トリデシルアミン、1-テトラデシルアミン、n-ペンタデシルアミン、1-ヘキサデシルアミン、n-ヘプタデシルアミン、1-メチルブチルアミン、オクタデシルアミン、イソプロピルアミン、tert-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-アミルアミン、イソアミルアミン、1, 3-ジメチルブチルアミン、3, 3-ジメチルブチルアミン、tert-オクチルアミン、1, 2-ジメチルブチルアミン、4-メチルペンチルアミン、1, 2, 2-トリメチルプロピルアミン、1, 3-ジメチルペンチルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキサンメチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、m-エチルアニリン、p-エチルアニリン、p-ブチルアニリン等が挙げられる。2価のアミン類の例としては、メチンジアミ

ン、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノ-2-メチルプロパン、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジアミン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 4-ヘキサンジアミン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン、4, 4'-メチレンビスシクロヘキサジアミン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-シクロヘキサビスメチルアミン、ベンジジン、4-アミノフェニルエーテル、o-トリジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、o-フェニレンジアミン、4-メトキシ-o-フェニレンジアミン、2, 6-ジアミノトルエン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 3-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 8-ジアミノナフタレン等が挙げられる。又、1価のアルデヒド類の例としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、2-メチルブチルアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒド、バレルアルデヒド、イソバレルアルデヒド、ヘキサナル、2-エチルヘキサナル、2, 3-ジメチルバレルアルデヒド、オクチルアルデヒド、シクロヘキサンカルボキシアリド、シクロオクタンカルボキシアリド、フェニルアセトアルデヒド、2-フェニルプロピオンアルデヒド、ジフェニルアセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、o-トルアルデヒド、m-トルアルデヒド、p-トルアルデヒド、o-アニスアルデヒド、m-アニスアルデヒド、p-アニスアルデヒド、o-エトキシベンズアルデヒド、p-エトキシベンズアルデヒド、2, 4-ジメチルベンズアルデヒド、2, 5-ジメチルベンズアルデヒド、4-ビフェニルカルボキシアリド、2-ナフトアルデヒド等が挙げられ、2価のアルデヒド類の例としては、o-フタルックジカルボキシアリド、イソフタルアルデヒド、テレフタルジカルボキシアリド等が挙げられる。更に、1価のケトン類の例としては、アセトン、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、3-メチルヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、3-メチルヘプタノン、2-オクタノン、3-オクタノン、2-ノナノン、シクロブタノン、シクロペンタノン、フェニルアセトン、ベンジルアセトン、1-フェニル-2-ブタノン、1, 1-ジフェニルアセトン、1, 3-ジフェニルアセトン、2-フェニルシクロヘキサノン、2-イレデン、β-テトラロン、プロピオフェノン、o-メチルアセトフェノン、ベンゾフェノン等が挙げられ、2価のケトン類の例としては、2, 4-ペンタンジオン、2, 3-ヘキサジオン、2, 5-ヘキサジオン、2, 7-オクタンジオン、2, 3-ブタジ

ン、2-メチル-1,3-シクロペンタジオン、1,3-シクロヘキサジオン、1,4-シクロヘキサジオン、1,3-シクロペンタジオン、3-アセチル-2-ヘプタノン、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタジオン、2-メチル-1,3-シクロヘキサジオン、5,5-ジメチル-1,3-シクロヘキサジオン、ジベンゾイルメタン、1,4-ジベンゾイルブタン、p-ジアセチルベンゼン、m-ジアセチルベンゼン \*

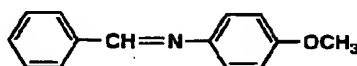
\*ン、ベンジル、4,4'-ジメトキシベンジル、2-フェニル-1,3-インダンジオン、1,3-インダンジオン、o-ジベンゾイルベンゼン、1,2-ナフトキノ、1,4-ナフトキノ等が挙げられる。

【0259】以下にシッフ塩基の具体例を挙げる。

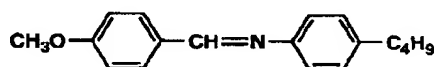
【0260】

【化42】

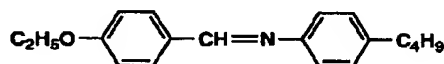
CF-1



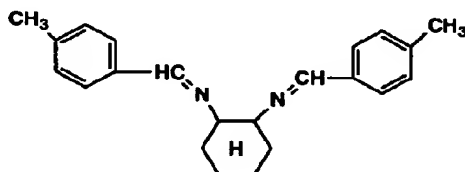
CF-2



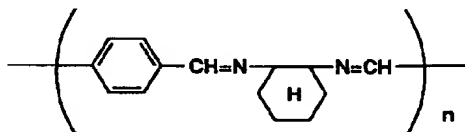
CF-3



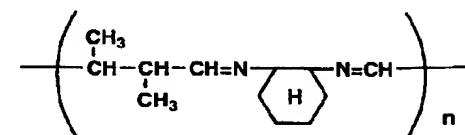
CF-4



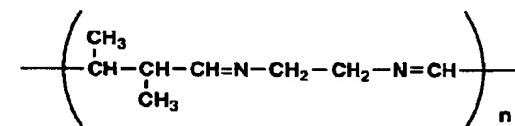
CF-5



CF-6



CF-7



【0261】塩基性化合物はプロトンを補足可能なものであれば上記に示した化合物以外に特に制限なく使用できる。

【0262】これらの塩基性化合物は単独又は2種以上組み合わせて用いても良い。使用量は感光層中に0.0 50

0.1以上10重量%以下が好ましく、0.01以上5重量%以下がより好ましい。0.001重量%以下では保存安定性向上、露光後の経時小点再現性低下抑制の効果がなく、又10重量%以上では感度低下が著しい。

【0263】測定に際しては、塗布に使用する任意の有

機溶剤、水又は複数の混合溶剤に固形分 10 重量%となるように溶解した感光層塗布液を調製し、測定装置として東亜電波工業（株）のデジタル pH メーター HM-30S を用い、測定条件として該 pH メーターを標準化した後、測定すべき塗布液に対して垂直に pH メーターの測定部を下ろし塗布液に 2 分浸漬した際の測定値を塗布液の pH とした。

【0264】感光層を支持体の表面に塗布する方法としては、従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布及びカーテン塗布等が可能である。塗布量は用途により異なるが、例えば、平版印刷版についていえば固形分として 0.5~5.0 g/m<sup>2</sup> が好ましい。

【0265】本発明の感光性平版印刷版に対しては、波長 400 nm 以上、特に 700 nm 以上の光源を用い画像露光を行うことが好ましい。光源としては、半導体レーザー、He-Ne レーザー、YAG レーザー、炭酸ガスレーザー等が挙げられる。

【0266】出力はレーザービーム 1 本当たり 50 mW 以上が適当であり、好ましくは 100 mW 以上である。

#### 【0267】〔4〕画像形成方法

本発明の感光性平版印刷版に画像形成する方法としては、感光層に像様に露光を行った後、露光部の感光層を現像液を用いて除去する。像様に露光を行う手段として上述の赤外線レーザーを用いることが好ましい。具体的な方法として、現像液に補充液を添加しながら、連続処理を行う。本発明では現像液中に溶解する感光層成分が現像性に影響を与えない分解物に限定されているため、現像液の補充は従来に比べて非常に低減でき、従って現像液の連続使用時間を延ばし、交換が不要な期間を長期にわたって確保することになり、連続処理量の大幅な増加にもつながる。しかも現像処理を低補充で抑えることができるので、廃液量の低減にもなり、環境的にも又衛生的に優れた効果を期待できる。本発明における現像液への補充量は感光性平版印刷版 1 m<sup>2</sup> 当たり 100 ml 以下が好ましく、50 ml 以下がより好ましい。更に 25 ml 以下が最も好ましい。前記 1 m<sup>2</sup> 当たりの補充量は、感光性平版印刷版の現像処理による現像液活性度の低下分を補償するために必要な量である。これを検知するために、感光性平版印刷版の処理面積の測定、現像液の電導度、pH、インピーダンスの測定、現像液への感光層成分の混入量の測定などを行い、あらかじめ設定された補充量を現像液に添加する方法が用いられるが、検知にはいずれの方法を用いてもよい。又、補充のタイミングは連続処理における現像安定性に影響がない範囲で任意である。感光性平版印刷版の現像処理以外の要因に対する補充として、空気中の炭酸ガスによる現像液活性の低下に対して補償するための補充を行うが、本発明の請求項で規定された補充量はこれを含めない。しかし、

感光性平版印刷版の現像処理に対応する補充量が低減可能であれば、この炭酸ガスの影響に対する補充を大幅に低減することができ、廃液量の低減に寄与することは明白である。

【0268】現像に用いられる現像液及び現像補充液としては、水系アルカリ現像液が好適である。水系アルカリ現像液は例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム等のアルカリ金属塩の水溶液が挙げられる。前記アルカリ金属塩の濃度は 0.05 以上 20 重量%以下の範囲で用いるのが好適であり、より好ましくは 0.1 以上 10 重量%以下である。

【0269】現像液及び現像補充液の珪酸塩濃度/アルカリ金属濃度 (SiO<sub>2</sub> のモル濃度/アルカリ金属のモル濃度) は、0.15 以上 1.0 以下が好ましく、又珪酸塩濃度が総重量に対して 0.5 以上 5.0 重量%以下が好ましい。特に好ましくは、現像液の珪酸塩濃度/アルカリ金属濃度が 0.25 以上 0.75 であり、珪酸塩濃度が 1.0 以上 4.0 重量%以下、現像補充液の珪酸塩濃度/アルカリ金属濃度が 0.15 以上 0.5 であり、珪酸塩濃度が 1.0 以上 3.0 重量%以下である。

【0270】現像液には、必要に応じアニオン、ノニオン、カチオン、又は両性の界面活性剤や有機溶剤を加えることができる。

【0271】アニオン界面活性剤としては、例えば、ラウリルアルコールサルフェートのナトリウム塩、オクチルアルコールサルフェートのナトリウム塩、ラウリルアルコールサルフェートのアンモニウム塩、第 2 ナトリウムアルキルサルフェート等の炭素数 8~22 の高級アルコール硫酸エステル塩類、例えばアセチルアルコール硫酸エステルのナトリウム塩等の様な脂肪族アルコール硫酸エステル塩類、例えばアルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、メタニトロベンゼンスルホン酸のナトリウム塩等の様なアルキルアリールスルホン酸塩類、例えば C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>CON(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na 等の様なアルキルアミドのスルホン酸、例えばナトリウムスルホコハク酸ジオクチルエステル、ナトリウムスルホコハクジヘキシルエステル等の二塩基性脂肪酸エステルのスルホン酸塩類等が挙げられる。

【0272】ノニオン界面活性剤としては、特開昭 59-84241 号、同 62-168160 号及び同 62-175758 号に開示のもの、カチオン界面活性剤としては、特開昭 62-175757 号に開示のもの、両性界面活性剤としては、例えばアルキルカルボキシベタイン型、アルキルアミノカルボン酸型、アルキルイミダゾリン型の化合物或いは、特公平 1-57895 号に開示されている有機ホウ素化合物等が挙げられる。界面活性剤は、使用時の現像液の総重量に対して 0.1~5 重量



%の範囲で含有させておくことが適当である。

【0273】有機溶媒としては、水に対する溶解度が約10重量%以下のものが適しており、好ましくは2重量%以下のものから選ばれる。例えば1-フェニルエタノール、2-フェニルエタノール、3-フェニルプロパノール、1, 4-フェニルブタノール、2, 2-フェニルブタノール、1, 2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、o-メトキシベンジルアルコール、m-メトキシベンジルアルコール、p-メトキシベンジルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール及び3-メチルシクロヘキサノール等を挙げることができる。本発明においては、プロピレングリコール、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ベンジルアルコール、n-プロピルアルコール等が有用である。

【0274】有機溶媒の含有量は使用時の現像液の総重量に対して1~5重量%が好適である。その使用量は界面活性剤の使用量と密接な関係があり、有機溶媒の量が増すにつれ、界面活性剤の量は増加させることが好ましい。

【0275】上記現像液には、更に必要に応じ、アルカリ可溶性メルカプト化合物及び/又はチオエーテル化合物、水溶性還元剤、消泡剤及び硬水軟化剤の様な添加物を含有させることもできる。

【0276】硬水軟化剤として例えば、 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_9$ 、 $\text{Na}_2\text{O}(\text{NaO}_3\text{P})\text{PO}_3\text{Na}_2$ 、カルゴン(ポリメタリン酸ナトリウム)等のポリリン酸塩、例えばエチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、ナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1, 2-ジアミノシクロヘキサンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1, 3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩等の様なアミノポリカルボン酸塩や、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、そのカリウム塩、ナトリウム塩等の様な有機スルホン酸塩等を挙げることができる。この様な硬水軟化剤は使用される硬水の硬度及びその使用量に応じて最適量が変化するが、一般的な使用量を示せば、使用時の現像液中に0.01~5重量%、より好ましくは0.01~0.5重量%の範囲で含有させられる。

【0277】他の現像液としては、特願平5-204169号記載のpH12以下の水系アルカリ現像液、特開平8-123040号記載のアルカリ剤及び防腐剤(サリチル酸、トリアジン、フェノキシエタノール等)を含む現像液、特開平8-160631号記載の糖類、オキ

シム類、フェノール類を0.01mol/l以上含有する現像液、特開平8-220775号記載のa)4級アンモニウム塩等(p、S、As、Sb、I、Sn、B含有化合物)、b)糖類、オキシム類、フッ素化アルコール類、珪酸類、フェノール類の内少なくとも1種、c)pH11.5~13.5である現像液等での現像が可能である。

【0278】水溶性還元剤としては、例えばハイドロキノン、メトキシキノンの様なフェノール性化合物、フェニレンアミン、フェニルヒドラジン等のアミン化合物、或いは亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素ナトリウムの様な亜硫酸塩、亜リン酸カリウム、亜リン酸水素カリウム等の亜リン酸塩、チオ硫酸ナトリウム、亜ジチオン酸ナトリウム等を挙げることができる。含有量は現像補充液の総重量に対して0.01~10重量%が好ましい。

【0279】アルカリ可溶性メルカプト化合物及び/又はチオエーテル化合物としては、分子内に1つ以上のメルカプト基及び/又はチオエーテル基を有し、少なくとも1つ以上の酸基を有する化合物が好ましく、更に1分子内に1つ以上のメルカプト基及びカルボキシル基を有する化合物が好ましい。例えばメルカプト酢酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、4-メルカプトブタン酸、2, 4-ジメルカプトブタン酸、2-メルカプトテトラデカン酸、2-メルカプトミリスチン酸、メルカプト琥珀酸、2, 3-ジメルカプト琥珀酸、システイン、N-アセチルシステイン、N-(2-メルカプトプロピオニル)グリシン、N-(2-メルカプト-2-メチルプロピオニル)グリシン、N-(3-メルカプトプロピオニル)グリシン、N-(2-メルカプト-2-メチルプロピオニル)システイン、ペニシラミン、N-アセチルペニシラミン、グリシン・システイン・グルタミン縮合物、N-(2, 3-ジメルカプトプロピオニル)グリシン、2-メルカプトニコチン酸、チオサリチル酸、3-メルカプト安息香酸、4-メルカプト安息香酸、3-カルボキシ-2-メルカプトピリジン、2-メルカプトベンゾチアゾール-5-カルボン酸、2-カルカプト-3-フェニルプロパン酸、2-メルカプト-5-カルボキシエチルイミダゾール、5-メルカプト-1-(4-カルボキシフェニル)テトラゾール、N-(3, 5-ジカルボキシフェニル)-2-メルカプトテトラゾール、2-(1, 2-ジカルボキシエチルチオ)-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、2-(5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾリルチオ)ヘキサン酸、2-メルカプトエタンスルホン酸、2, 3-ジメルカプト-1-プロパンスルホン酸、2-メルカプトベンゼンスルホン酸、4-メルカプトベンゼンスルホン酸、3-メルカプト-4-(2-スルホフェニル)-1, 2, 4-トリアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール-5-スルホン酸、2-メルカプト

ベンゾイミダゾール-6-スルホン酸、メルカプトコハクイミド、4-メルカプトベンゼンスルホンアミド、2-メルカプトベンゾイミダゾール-5-スルホンアミド、3-メルカプト-4-(2-(メチルアミノスルホニル)エトキシ)トルエン、3-メルカプト-4-(2-(メチルアミノスルホニルアミノ)エトキシ)トルエン、4-メルカプト-N-(p-メチルフェニルスルホニル)ベンズアミド、4-メルカプトフェノール、3-メルカプトフェノール、3-メルカプトフェノール、3,4-ジメルカプトトルエン、2-メルカプトヒドロキノン、2-チオウラシル、3-ヒドロキシ-2-メルカプトピリジン、4-ヒドロキシチオフェノール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、4,6-ジヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2,3-ジヒドロキシプロピルメルカプタン、テトラエチレングリコール、2-メルカプト-4-オクチルフェニルエーテルメチルエーテル、2-メルカプト-4-オクチルフェノールメタンスルホニルアミノエチルエーテル、2-メルカプト-4-オクチルフェノールメチルアミノスルホニルブチルエーテルチオジグリコール酸、チオジフェノール、6,8-ジチオオクタン酸又はそのアルカリ金属、アルカリ土類金属、有機アミンとの塩等が挙げられる。現像液における上記化合物の含有量は、0.01~5重量%が適当である。

【0280】又、本発明には公知のガム液、リンス液を用いることが出来る。ガム液は現像液のアルカリ成分除去のため酸や緩衝剤を添加することが好ましく、その他に親水性高分子化合物、キレート剤、潤滑剤、防腐剤及び可溶化剤等を添加することができる。ガム液に親水性高分子化合物を含む場合は現像後の版の傷や汚れを防ぐ保護剤としての機能も付加される。

【0281】本発明に用いられるガム液中に界面活性剤を添加することにより塗布層の面状等が良化する。使用できる界面活性剤としてはアニオン界面活性剤及び／又はノニオン界面活性剤が挙げられる。例えば、アニオン型界面活性剤としては、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホコハク酸塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-メチル-N-オレイルタウリンナトリウム類、N-アルキルスルホコハク酸モノアミドナトリウム塩類、石油スルホン酸塩類、硝酸化ヒマシ油、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硝酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレン

スチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル燐酸エステル塩類、スチレン-無水マレイン酸共重合体の部分ケン化物類、オレフィン-無水マレイン酸共重合体の部分ケン化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類等が挙げられる。これらの中でもジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類及びアルキルナフタレンスルホン酸塩類が特に好ましく用いられる。

【0282】又、ノニオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N,N-ビス-2-ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミノオキシド等が挙げられる。その中でもポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックポリマー類等が好ましく用いられる。又、弗素系、シリコン系のアニオン、ノニオン界面活性剤も同様に使用することができる。これら界面活性剤は2種以上併用することもできる。例えば互いに異なる2種以上を併用することもできる。例えば互いに異なる2種以上のアニオン界面活性剤の併用やアニオン界面活性剤とノニオン界面活性剤の併用が好ましい。上記界面活性剤の使用量は特に限定する必要はないが、好ましくは後処理液の0.01~20重量%である。

【0283】本発明に用いられるガム液には、上記成分の他必要により潤滑剤として多価アルコール、アルコール及び脂肪族炭化水素を用いることができる。

【0284】多価アルコールの内、好ましい具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ソルビトール等が挙げられ、アルコールとしては、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール等のアルキルアルコール、ベンジルアルコール、フェノキシエタノール及びフェニルアミノエチルアルコール等の芳

香環を有するアルコールが挙げられる。脂肪族炭化水素としては、例えば、*n*-ヘキサノール、メチルアミルアルコール、2-エチルブタノール、*n*-ヘプタノール、3-ヘプタノール、2-オクタノール、2-エチルヘキサノール、ノナノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、*n*-デカノール、ウンデカノール、*n*-ドデカノール、トリメチルノニルアルコール、テトラデカノール、ヘプタデカノール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、2, 4-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール等が挙げられる。これらの潤滑剤の含有量は、組成物中に0.1~50重量%、より好ましくは0.5~3.0重量%が適当である。

【0285】上記成分の他必要により潤滑剤としてエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジグリセリン等が好適に用いられる。これらの湿潤剤は単独で用いてもよいが、2種以上併用してもよい。一般に、上記湿潤剤は1~25重量%の量で使用するのが好ましい。

【0286】皮膜形成性を向上させる目的で種々の親水性高分子を含有することができる。

【0287】この様な親水性高分子としては従来よりガム液に使用し得るとされるものであれば好適に使用できる。例えば、アラビアガム、繊維素誘導体（例えば、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース等）及びその変性体、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド及びその共重合体、ビニルメチルエーテル/無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル/無水マレイン酸共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。

【0288】本発明に用いられるガム液は、一般的には酸性領域、pH3~6の範囲で使用する方が有利である。pHを3~6にするためには一般的には後処理液中に鉱酸、有機酸又は無機塩等を添加して調節する。その添加量は0.01~2重量%が好ましい。例えば鉱酸としては硝酸、硫酸、リン酸及びメタリン酸等が挙げられる。

【0289】又有機酸としては、クエン酸、酢酸、蔞酸、マロン酸、p-トルエンスルホン酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、レブリン酸、フィチン酸及び有機ホスホン酸等が挙げられる。更に無機塩としては、硝酸マグネシウム、第1リン酸ナトリウム、第2リン酸ナトリウム、硫酸ニッケル、ヘキサメタン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム等が挙げられる。鉱酸、有機酸又は無機塩等の少なくとも1種もしくは2種以上を併用してもよい。

【0290】本発明に用いられるガム液には、防腐剤、消泡剤等を添加することができる。

【0291】例えば防腐剤としてはフェノール又はその誘導体、ホルマリン、イミダゾール誘導体、デヒドロ酢酸ナトリウム、4-イソチアゾリン-3-オン誘導体、ベンゾイソチアゾリン-3-オン、ベンズトリアゾール誘導体、アミジングアニジン誘導体、四級アンモニウム塩類、ピリジン、キノリン、グアニジン等の誘導体、ダイアジン、トリアゾール誘導体、オキサゾール、オキサジン誘導体等が挙げられる。好ましい添加量は、細菌、カビ、酵母等に対して、安定に効力を発揮する量であって、細菌、カビ、酵母の種類によっても異なるが、使用時の版面保護剤に対して0.01~4重量%の範囲が好ましく、又種々のカビ、細菌に対して効力のある様に2種以上の防腐剤を併用することが好ましい。又、消泡剤としてはシリコン消泡剤が好ましい。その中で乳化分散型及び可溶性等が何れも使用できる。好ましくは使用時のガム液に対して0.01~1.0重量%の範囲が最適である。

【0292】更にキレート化合物を添加してもよい。好ましいキレート化合物としては、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのナトリウム塩；1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、そのカリウム塩、そのナトリウム塩等の様な有機ホスホン酸類或いはホスホノアルカントリカルボン酸類を挙げることが出来る。上記キレート剤のナトリウム塩、カリウム塩の代わりに有機アミンの塩も有効である。これらキレート剤はガム液組成中に安定に存在し、印刷性を阻害しないものが選ばれる。添加量としては使用時のガム液に対して0.001~1.0重量%が適当である。

【0293】上記成分の他、必要により感脂化剤も添加することができる。例えばテレピン油、キシレン、トルエン、ローヘプタン、ソルベントナフサ、ケロシン、ミネラルスピリット、沸点が約120℃~約250℃の石油留分等の炭化水素類、例えばジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ-n-オクチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ジノニルフタレート、ジデシルフタレート、ジラウリルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸ジエステル剤、例えばジオクチルアジペート、ブチルグリコールアジペート、ジオクチルアゼレート、ジブチルセバケート、ジ（2-エチルヘキシル）セバケート、ジオクチルセバケ

ート等の脂肪族二塩基酸エステル類、例えばエポキシ化大豆油等のエポキシ化トリグリセリド類、例えばトリクレジルフォスフェート、トリオクチルフォスフェート、トリスクロールエチルフォスフェート等のリン酸エステル類、例えば安息香酸ベンジル等の安息香酸エステル類等の凝固点が15℃以下で、1気圧下での沸点が300℃以上の可塑剤が含まれる。

【0294】更にカブロン酸、エナント酸、カプリル酸、ヘラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、イソ吉草酸等の飽和脂肪酸とアクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、ニルカ酸、ブテジジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸、イワシ酸、タリリン酸、リカン酸等の不飽和脂肪酸も挙げられる。より好ましくは50℃において液体である脂肪酸であり、更に好ましくは炭素数が5~25であり、最も好ましくは炭素数が8~21である。これらの感脂化剤は1種もしくは2種以上併用することもできる。使用量として好ましい範囲はガムの0.01~10重量%、より好ましい範囲は0.05~5重量%である。

【0295】上記の様な感脂化剤は、ガムを乳化分散型としておき、その油相として含有させてもよく、又可溶化剤の助けを借りて可溶化してもよい。

【0296】本発明において、ガム液の固型分濃度は5~30g/lが好ましい。ガム膜厚量は自現機のスライズ手段の条件で制御できる。本発明において、ガム塗布量は1~10g/m<sup>2</sup>が好ましい。ガム塗布量は10を越えると、短時間で乾燥するためには、版面を非常に高温にする必要があり、コスト上、安全上不利であり、また本発明の効果が十分に得られない。1g/m<sup>2</sup>を下回ると、均一塗布が難しくなり、安定した処理性が得られない。

【0297】本発明において、ガム液の塗布終了から乾燥開始までの時間は3秒以下であることが好ましい。更に好ましくは2秒以下であり、この時間が短いほどインキ着肉性が向上する。

【0298】乾燥時間は1~5秒が好ましい。乾燥時間が5秒を上回る時は本発明の効果が得られない。乾燥時間が1秒未満の場合には、感光性平版印刷版を十分に乾燥するために、版面を非常に高温にする必要があり、安全上、コスト上好ましくない。又乾燥方式としては、温風ヒーター、遠赤外線ヒーターなど公知の乾燥方式を用いることができる。乾燥工程では、ガム液中の溶媒が乾燥される必要がある。

【0299】そのために十分な、乾燥温度とヒーター容

量を確保する必要がある。乾燥に必要な温度は、ガム液の成分によって異なるが、溶媒が水であるガム液の場合は、通常乾燥温度は55℃以上であることが好ましい。ヒーター容量は乾燥温度よりも重要である場合が多く、その容量は温風乾燥方式の場合は2.6kW以上が好ましい。容量は大きい程よいが、コストとのバランスで2.6~7kWが好ましい。

【0300】現像処理には例えば特開平5-188601号及び特願平9-143882号に示される自動現像機を用いる方法が有効である。又現像液、消去液、後処理液には、特願平8-56894号等に記載された処理剤を使用することができる。

【0301】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。尚、「部」は「重量部」を示す。

【0302】《実施例1》厚さ0.24mmのアルミニウムウェブ(材質1050、調質H16)を、50℃に保たれた1%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、溶解量が2.0g/m<sup>2</sup>になるように溶解処理を行い水洗した後、25℃の水溶液(表1の酸性電解液と同組成)に10秒間浸漬して中和処理した後水洗した。次いでこのアルミニウムウェブを、図1、2及び3に示した電解装置を使用し、表1に示した酸性電解液・電極配置・その他の条件で連続的に電解粗面化処理を行なった(図1~3に示した電解装置は、搬送方向への長さが20cmで取り外し可能な24枚電極を有するものである)。

【0303】この際の電極とウェブ表面との距離は10mmに維持した。電解粗面化後は、50℃に保たれた1%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、溶解量が2.0g/m<sup>2</sup>になるようにエッチングし、次いで25℃に保たれた10%硫酸水溶液中に10秒間浸漬し、中和処理した後水洗した。次いで、20%硫酸水溶液中で、温度25℃、電流密度5A/dm<sup>2</sup>の条件で30秒間陽極酸化処理を行い、支持体1~9を得た。

【0304】支持体表面の大ピットの均一性、大ピットの平均開口径、小ピットの平均開口径及び開口径に対する深さの比を下記の方法により評価/測定した。結果は表1、2に示したごとくである。

【0305】(物性評価方法)大ピットの均一性の評価及び、大ピットの平均開口径、小ピットの平均開口径及び開口径に対する深さの比の測定 何れも支持体表面のSEM写真を撮影し、評価、測定した。

【0306】ここで、大ピットとは全ピット中、開口径が2μmよりも大きく、かつ、その内部に更に2μm以下のピットが存在する二重構造のピットのこととし、又、小ピットとは全ピット中、開口径が0.1μm以上、2μm以下で、かつ、その内部に更に小さなピットが存在しない構造のピットのこととする。0.1μm未満のピットは無視した。

【0307】(大ピットの均一性) 500倍のSEM写真を用い、以下の基準により目視で評価を行なった。大ピットの平均開口径は1000倍のSEM写真を用い、輪郭が明確に判別できるピット一つずつについて長径と短径とを測定して平均して開口径とし、更に測定した全大ピットの平均を求めた。

【0308】

◎・・・非常に良好

○・・・良好

\*×・・・不良

※：明確な大ピットなし。

【0309】小ピットの平均開口径は5000倍のSEM写真を用い、大ピットと同様の手法で平均を求めた。小ピットの開口径に対する深さの比は断面の5000倍～20000倍のSEM写真を用いて断面がピットのほぼ中央を分断しているピットを選んで測定した。

【0310】

【表1】

支持体	電解液組成		使用する電極(黒塗で表示した部分)*																								ライン速度	備考
	塩酸 [g/l]	酢酸 [g/l]	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p	q	r	s	t	u	v	w	x	[cm/秒]	
1-1	10	20																									10	本発明
1-2	10	20																									10	本発明
1-3	10	20																									10	本発明
1-4	10	20																									20	本発明
1-5	10	20																									15	本発明
1-6	10	20																									10	比較例
1-7	10	20																									10	比較例
1-8	10	20																									10	比較例
1-9	10	0																									10	比較例

\*電極を配置しない個所には図3に示した遮蔽ロールを配置した

【0311】

※ ※【表2】

支持体	設定 電流密度 (平均値)	設定 電気量	1工程あたりの 処理電気量 (平均値)	電解処理が 遅いor停止 する時間 (平均値)	大ピットの 均一性	大ピットの 平均開口径	小ピットの 平均開口径	小ピットの 深さ/開口径 の比	備考
	[A/dm <sup>2</sup> ]	[C/dm <sup>2</sup> ]	[C/dm <sup>2</sup> ]	[秒]		[μm]	[μm]	[-]	
1-1	43.6	500	83.3	2.4	○	4.8	0.6	0.15	本発明
1-2	65.4	500	83.3	4.8	◎	4.0	0.6	0.15	本発明
1-3	65.4	500	41.7	2.4	◎	3.5	0.6	0.15	本発明
1-4	87.3	500	83.3	1.2	○	5.0	0.6	0.15	本発明
1-5	98.2	500	41.7	1.8	◎	3.6	0.6	0.15	本発明
1-6	32.7	500	500.0	0.0	×	11.5	0.6	0.15	比較例
1-7	43.6	500	166.7	4.8	×	10.8	0.6	0.15	比較例
1-8	49.1	500	125.0	4.8	×	8.0	0.6	0.15	比較例
1-9	65.4	500	41.7	2.4	◎	3.7	0.6	0.30	比較例

【0312】《実施例2》表3、4において、ブラシ研磨の有無の項目に無と記載されたものは、厚さ0.24mmのアルミニウム板(材質1050、調質H16)を、50℃に保たれた1%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、溶解量が2.0g/m<sup>2</sup>になるように溶解処理を行い水洗した後、25℃の水溶液(表3の酸性電解液と同組成)に10秒間浸漬して中和処理した後水洗した。又、表のブラシ研磨の有無の項目に有りと記載されたものは、同様のアルミニウム板を#800のアルミナの15wt%スラリーと円筒型回転ナイロンブラシを用いてブラシ研磨を行った後、50℃に保たれた1%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、溶解量が5.0g/m<sup>2</sup>になるように溶解処理を行い水洗した後、25℃の酸性電解液(表3の電解液と同組成)に10秒間浸漬し、

中和処理した後水洗した。

【0313】次いでこのアルミニウム板を、バッチ式の電解装置を使用し、表3に示した電解液組成・一回の処理電気量・その他の条件で電解粗面化処理を行なった。この際の電極とウェブ表面との距離は10mmとした。電解粗面化後は、50℃に保たれた1%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、溶解量が2.0g/m<sup>2</sup>になるようにエッチングし、次いで25℃に保たれた10%硫酸水溶液中に10秒間浸漬し、中和処理した後水洗した。次いで、20%硫酸水溶液中で、電流密度5A/dm<sup>2</sup>の条件で30秒間陽極酸化処理を行い、支持体1～20を得た。支持体表面の大ピットの均一性、大ピットの平均開口径、小ピットの平均開口径及び開口径に対する深さの比を上記の方法により評価/測定した。結果は

表3、4に示す。

【0314】

\*【表3】

\*

支持体	ブラシ 研磨の 有無	電解液組成			電解処理時の 設定電流密度 [A/dm <sup>2</sup> ]	1回での 処理電流量 [C/dm <sup>2</sup> ]	電解処理 回数 [回]
		塩酸 [g/l]	酢酸 [g/l]	硝酸 [g/l]			
2-1	無	10	20	0	50	80	6
2-2	無	10	10	0	50	80	6
2-3	無	10	20	0	50	40	12
2-4	無	10	20	0	50	40	12
2-5	無	10	20	0	50	40	12
2-6	無	10	30	0	50	40	12
2-7	無	10	20	0	25	80	6
2-8	無	10	20	0	75	80	6
2-9	無	10	20	0	25	40	12
2-10	無	10	30	0	75	40	12
2-11	有	10	20	0	50	200	1
2-12	有	10	20	0	50	50	4
2-13	無	10	20	0	50	500	1
2-14	無	10	20	0	25	500	1
2-15	無	10	20	0	50	200	3
2-16	無	10	20	0	50	125	4
2-17	無	10	20	0	50	125	4
2-18	無	10	0	0	50	80	6
2-19	無	0	0	15	50	500	1
2-20	有	0	0	15	50	200	1

【0315】

※ ※【表4】

支持体	処理電流量 (合計)	電解処理が 遅いor停止 する時間の 設定電流密度	電解処理が 遅いor停止 する時間	大ビットの 均一性	大ビットの 平均開口径	小ビットの 平均開口径	小ビットの 深さ/開口径 の比	備考
	[C/dm <sup>2</sup> ]	[A/dm <sup>2</sup> ]	[秒]		[μm]	[μm]		
2-1	480	1	1.0	○	5.2	0.6	0.15	本発明
2-2	480	0	3.0	○	4.8	0.6	0.20	本発明
2-3	480	0	0.7	○	5.0	0.6	0.15	本発明
2-4	480	0	1.0	○	3.8	0.6	0.15	本発明
2-5	480	0	4.0	○	3.5	0.6	0.15	本発明
2-6	480	0	4.0	○	3.5	0.6	0.13	本発明
2-7	480	0	4.0	○	5.0	0.6	0.15	本発明
2-8	480	2	2.0	○	5.3	0.6	0.15	本発明
2-9	480	1	3.0	○	3.5	0.6	0.15	本発明
2-10	480	0	2.0	○	3.4	0.6	0.12	本発明
2-11	200	—	—	○	8.0	0.8	0.20	本発明
2-12	200	0	2.0	○	8.0	0.6	0.15	本発明
2-13	500	—	—	×	13.3	0.6	0.15	比較例
2-14	500	—	—	×	12.4	0.6	0.15	比較例
2-15	600	0	1.0	×	12.2	0.6	0.15	比較例
2-16	500	0	2.0	×	11.6	0.6	0.15	比較例
2-17	500	0	3.0	×	9.2	0.6	0.15	比較例
2-18	480	0	1.0	○	5.8	0.6	0.30	比較例
2-19	500	—	—	×*	—	1.8	0.39	比較例
2-20	200	—	—	○	8.0	1.5	0.40	比較例

【0316】《実施例3》実施例1又は実施例2と同様の条件で電解粗面化を行なった支持体を用い、50℃に保たれた1%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、溶解量が表5に示した値になるようにエッチングし、次いで25℃に保たれた10%硫酸水溶液中に10秒間浸漬

して中和処理した後水洗した。次いで、20%硫酸水溶液中で、電流密度5A/dm<sup>2</sup>の条件で30秒間陽極酸化処理を行なった。次いで、90℃に保たれた0.1%の酢酸アンモニウム水溶液中に10秒間浸漬し封孔処理を行い、80℃で5分間乾燥してそれぞれのアルミニウ

ム支持体を得た。支持体表面の大ピットの均一性、小ピットの平均開口径及び開口径に対する深さの比を表5に示した。

\*【0317】  
【表5】

\*

支持体	用いた支持体	電解後のアルカリエッチング量 [g/m <sup>2</sup> ]	大ピットの均一性	小ピットの平均開口径 [μm]	小ピットの深さ/開口径の比 [-]	ドットゲイン600ライン [%]	ブランケット汚れ	水を被った際の汚れ難さ	吸水性の悪い用紙での印刷適性
3-1	1-3	2.0	○	0.6	0.15	14	非常に良好		
3-2	1-3	1.0	○	0.5	0.18	15	良好		
3-3	2-2	1.5	○	0.6	0.20	17	良好	良好	良好
3-4	2-2	2.5	○	0.7	0.15	18	非常に良好	良好	良好
3-5	2-6	2.0	○	0.6	0.13	14	非常に良好	非常に良好	非常に良好
3-6	2-6	1.5	○	0.6	0.15	14	非常に良好	非常に良好	非常に良好
3-7	2-9	1.0	○	0.5	0.19	15	良好	良好	良好
3-8	2-9	2.0	○	0.6	0.15	14	非常に良好	非常に良好	非常に良好
3-9	2-12	1.5	○	0.6	0.15	19	非常に良好	非常に良好	非常に良好
3-10	2-12	2.0	○	0.6	0.15	19	非常に良好	非常に良好	非常に良好
3-11	1-8	2.0	×	0.6	0.15	23	良好	やや不良	やや不良
3-12	2-16	1.0	×	0.5	0.18	27	良好	不良	不良
3-13	2-18	3.0	○	1.0	0.25	20	やや不良	やや不良	やや不良
3-14	2-19	2.0	×	1.8	0.39	18	非常に不良	非常に不良	非常に不良
3-15	2-20	3.0	○	2.5	0.35	19	不良	不良	不良

【0318】続いて酸分解性化合物の合成を行った。

【0319】（酸分解性化合物の合成例）

酸分解化合物A

シクロヘキサノンジメチルアセタール（0.5モル）、フェニルセロソルブ（1.0モル）及びp-トルエンスルホン酸80mgを混合し、攪拌させながら120℃で8時間反応させた。反応により生成するメタノール及び反応溶剤は反応終了後除去した。冷却後、水で洗浄し、水酸化ナトリウム溶液で洗浄し、その後中性になるまで飽和食塩水で洗浄し、得られた化合物を無水炭酸カリウムで脱水した後濃縮乾固して、目的の下記酸分解化合物Aの白色結晶を得た。

【0320】酸分解化合物B

500ml三口フラスコにシクロヘキサノンジメチルアセタール57.68g（0.4mol）、ジエチレングリコール42.45g（0.4mol）、p-トルエンスルホン酸一水和物0.19g（0.001mol）、及びトルエン200mlを仕込み、還流加熱で反応した。分水器で20分に一度トルエン+メタノールを除

※き、新しいトルエンを追加した。8時間反応させ反応終了とした。放冷した後反応物を、水で洗浄し、水酸化ナトリウムで中和洗浄し、脱水後、反応物を減圧濃縮によりワックス状の目的化合物Bを得た。

【0321】酸分解化合物C

500ml三口フラスコにp-キシリレングリコール1.06g（0.08mol）、ポリエチレングリコール#300 18g（0.44mol）、ピリジン34.8g（0.001mol）、及び脱水トルエン160mlを仕込み、ジクロロジメチルシラン25.8g（0.2mol）と脱水トルエン40ml混合溶液を冷却下で適下し、その後、50℃にて6時間反応させた。生成物を分別し、ろ液を減圧濃縮により、無色の粘調液体を得た。

【0322】前記得られた支持体上に下記組成の各感光層塗布液を乾燥後の塗布量が2g/m<sup>2</sup>になるようにワイヤーバーを用いて塗布し、100℃で2分間乾燥して以下に示す表6の如くポジ型平版印刷版を得た。

【0323】

感光層塗布液1

水に不溶、アルカリ水溶液に可溶な樹脂（下記組成）	90部
赤外吸収色素 例示化合物IR53	4部
乳酸メチル	700部
MEK	200部

上記樹脂はフェノールとm-, p-混合クレゾールとホルムアルデヒドを共縮合させたノボラック樹脂であり、Mw=4000、フェノール/m-クレゾール/p-ク★

感光層塗布液2

★レゾールのモル比がそれぞれ5/57/38である。

【0324】

107	108
水に不溶、アルカリ水溶液に可溶な樹脂（上記組成）	75部
酸分解性化合物（合成例Aの化合物）	20部
酸発生剤 例示化合物（1）	3部
赤外吸収色素 例示化合物 I R 53	1部
クリスタルバイオレット	0.5部
フッ素系界面活性剤 S-381（旭硝子製）	0.5部
乳酸メチル	700部
MEK	200部
感光層塗布液3	
水に不溶、アルカリ水溶液に可溶な樹脂（上記組成）	75部
酸分解性化合物（合成例Bの化合物）	20部
酸発生剤 例示化合物（1）	3部
赤外吸収色素 例示化合物 I R 53	1部
クリスタルバイオレット	0.5部
フッ素系界面活性剤 S-381（旭硝子製）	0.5部
乳酸メチル	700部
MEK	200部
感光層塗布液4	
水に不溶、アルカリ水溶液に可溶な樹脂（上記組成）	75部
酸分解性化合物（合成例Cの化合物）	20部
酸発生剤 例示化合物（1）	3部
赤外吸収色素 例示化合物 I R 53	1部
クリスタルバイオレット	0.5部
フッ素系界面活性剤 S-381（旭硝子製）	0.5部
乳酸メチル	700部
MEK	200部
感光層塗布液5	
水に不溶、アルカリ水溶液に可溶な樹脂（上記組成）	70部
バインダーB（下記組成）	5部
酸分解性化合物（合成例Aの化合物）	20部
酸発生剤 例示化合物（1）	3部
赤外吸収色素 例示化合物 I R 53	1部
クリスタルバイオレット	0.3部
フッ素系界面活性剤 S-381（旭硝子製）	0.5部
乳酸メチル	700部
MEK	200部

バインダーB；メチルメタクリレート／ヒドロキシフェニルメタクリルアミド／メタクリルアミド／メタアクリロニトリルの共重合体（共重合重量比＝20／20／30／30、Mw＝30000）

感光層塗布液6

感光層塗布液3における酸分解性化合物をヘキサメトキ＊

感光層塗布液7

ノボラック樹脂（フェノール／m-クレゾール／p-クレゾールのモル比が10／54／36でMwが4000） 67部  
 ピロガロールアセトン樹脂（Mw：3000）とo-ナフトキノンジアドー5-スルホニルクロリドの縮合物（エステル化率30％） 15部  
 ポリエチレングリコール#2000 2部  
 ビクトリアピュアブルーBOH（保土ヶ谷化学株製） 0.8部  
 2,4-ビス（トリクロロメチル）-6-（p-メトキシチリル）-s

＊シメチロールメラミンに変更してネガ型平版印刷版を作製し、上記と同様に製版を行った。尚、露光後、現像前に140℃、30秒の熱処理を与えた。このとき、現像

40 では未露光部の感光層が除去された。

【0325】



109

ートリアジン

FC-430 (住友3M株製)

cis-1, 2シクロヘキサンジカルボン酸

メチルセロソルブ

110

1. 5部

0. 3部

0. 2部

1000ml

以上のようにして得られたネガ型及びポジ型平版印刷版に以下のように画像形成を行った。

【0326】(画像形成)クレオプロダクツ社製の露光機(トレンドセッター3244;発振波長830nmの半導体レーザーを搭載、レーザー出力10W、240チャンネル機)で感光層表面に画像露光を行った。次いでコニカ(株)製の自動現像機PSZ-910を用いて現像、水洗処理を行った。尚、現像液には下記組成の水溶液を使用した。

【0327】現像槽には現像液SDR-1/水6倍希釈液251を投入し、現像時間は12秒、現像温度は34℃で現像処理を行った後、水洗処理を行った。この際、非画像部(露光部)を除去し、ポジ型画像を形成した。一方ネガ型画像は、非画像部(未露光部)を除去し、ネガ型の画像を形成した。

【0328】(評価)

1) 感度

画像形成可能な露光エネルギー( $\text{mj}/\text{cm}^2$ )で評価した。尚平版印刷版22、27、28は画像を形成しなかった。

【0329】2) ドットゲイン再現性

上記感度にて画像形成した平版印刷版で得られたデータを元に最適露光条件を設定し、別途用意した平版印刷版に最適露光エネルギーで再度画像露光を行い、現像し小点を作製した。印刷機(三菱重工業(株)DAIYA1F-I)、コート紙、湿し水(東京インキ(株)SG-51、濃度1.5%)、インキ(東洋インキ製造(株)製ハイプラスM紅)を使用し、画像部の濃度を1.6にして印刷を行ったときの印刷物上のスクリーン線数150line/inchの50%網点を測定しゲイン量を測定した。面積の測定はマクベス濃度計を使用した。尚平版印刷版22、27、28は画像を形成しなかったため測定しなかった。

【0330】3) ブランケット汚れ

ドットゲイン再現性の評価と同様の印刷条件で5000枚印刷した後のブランケット上のインキ汚れ(版上では非画像部に対応する箇所)をセロテープを用いて剥離し、白紙上に貼り付け、汚れの程度を以下の基準で目視により評価した。

10 【0331】

◎・・・非常に良好

○・・・良好

△・・・やや不良

×・・・不良

××・・・非常に不良。

【0332】4) 水を絞った際の印刷汚れ

ドットゲイン再現性の評価と同様の印刷条件で水を絞っていた場合の汚れ難さを以下の基準により評価した。

【0333】

20 ◎・・・非常に良好

○・・・良好

△・・・やや不良

×・・・不良

××・・・非常に不良。

【0334】5) 吸水性の悪い用紙を用いた場合の印刷適性

ドットゲイン再現性の評価と同様の印刷条件で用紙としてユボ紙を用い、印刷適性を以下の基準により評価した。

30 【0335】

◎・・・非常に良好

○・・・良好

△・・・やや不良

×・・・不良

××・・・非常に不良。

【0336】得られた結果を以下の表6に示す。

【0337】

【表6】

平版 印刷版	感光層 組成物	用いた 支持体	電解後の アルカリエッチング量 (g/m <sup>2</sup> )	大ピットの 均一性	小ピットの 平均開口径 (μm)	小ピットの 深さ/開口径 の比
1	1	1-3	2.0	○	0.6	0.15
2	2	1-3	2.0	○	0.6	0.15
3	3	1-3	2.0	○	0.6	0.15
4	4	1-3	2.0	○	0.6	0.15
5	5	1-3	2.0	○	0.6	0.15
6	6	1-3	2.0	○	0.6	0.15
7	3	1-3	1.0	○	0.5	0.18
8	3	2-2	1.5	○	0.6	0.2
9	3	2-2	2.5	○	0.7	0.15
10	3	2-6	2.0	○	0.6	0.13
11	3	2-6	1.5	○	0.6	0.15
12	3	2-9	1.0	○	0.5	0.19
13	3	2-9	2.0	○	0.6	0.15
14	3	2-12	1.5	○	0.6	0.15
15	3	2-12	2.0	○	0.6	0.15
16	1	1-8	2.0	×	0.6	0.15
17	2	1-8	2.0	×	0.6	0.15
18	3	1-8	2.0	×	0.6	0.15
19	4	1-8	2.0	×	0.6	0.15
20	5	1-8	2.0	×	0.6	0.15
21	6	1-8	2.0	×	0.6	0.15
22	7	1-8	2.0	×	0.6	0.15
23	3	2-16	1.0	×	0.5	0.18
24	3	2-18	3.0	○	1.0	0.25
25	3	2-19	2.0	×*	1.8	0.39
26	3	2-20	3.0	○	2.5	0.35
27	7	2-6	3.0	○	0.6	0.13
28	7	1-3	2.0	○	0.6	0.15

平版 印刷版	ブランケット 汚れ	印刷 汚れ	印刷 適性	レーザー感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	ドットゲイン 変動率(%)	備考
1	○	○	○	150	14	本発明
2	○	○	○	100	14	本発明
3	○	○	○	160	14	本発明
4	○	○	○	130	16	本発明
5	○	○	○	180	15	本発明
6	○	○	○	120	16	本発明
7	○	○	○	190	15	本発明
8	○	○	○	180	17	本発明
9	○	○	○	190	17	本発明
10	○	○	○	180	16	本発明
11	○	○	○	160	15	本発明
12	○	○	○	170	18	本発明
13	○	○	○	130	17	本発明
14	○	○	○	130	19	本発明
15	○	○	○	120	20	本発明
16	○	△	△	170	27	比較例
17	○	△	△	120	25	比較例
18	○	△	△	160	24	比較例
19	○	△	△	130	23	比較例
20	○	△	△	210	28	比較例
21	○	△	△	170	25	比較例
22	○	△	△	-	-	比較例
23	○	×	×	230	24	比較例
24	△	△	△	250	19	比較例
25	×	×	×	300	22	比較例
26	×	×	×	270	25	比較例
27	○	○	○	-	-	比較例
28	○	○	○	-	-	比較例

【0339】表6及び表7から明らかなように、本発明の方法により得られた平版印刷版1～15は、用いた感光層塗布液及び支持体の表面の大ピットの均一性、小ピットの平均開口径及び開口径に対する深さが本発明内であるため、ブランケット汚れ、印刷汚れ、印刷適性が改善され、しかもレーザー感度及びドットゲイン再現性に優れていることが分かる。しかしながら、比較例は上記の評価に少なくとも1つ以上の劣化或いは欠陥を生じ、特に印刷版22、27、28は画像を形成しないなど、実用に耐えないものである。

#### 【0340】

【発明の効果】本発明により、第1にPS版用等の印刷版用支持体の砂目のピット形成の均一性保持、粗大ピット生成の抑制、小ピットの深さ／径を0.2以下に制御の方策を提供することが出来る。第2には、高精細でのドットゲイン改善、ブランケット汚れの改善、水を絞つ

た際の汚れ難さ改善及びユボ紙（吸水性のない紙）印刷適性改善することが出来る。

【0341】更に第3には、支持体粗面化処理安定性の改善も図ることが出来る。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る電解処理を行う電解装置の概要断面図。

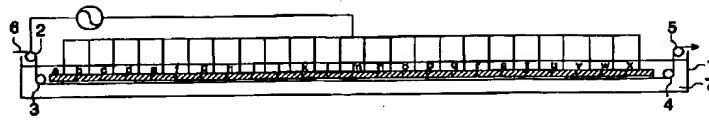
【図2】本発明に係る電解処理を行う電解装置の概要断面図。

【図3】本発明に係る電解処理を行う電解装置の概要断面図。

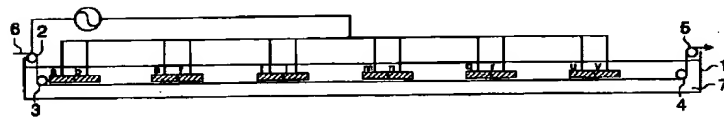
#### 【符号の説明】

- 1 電解槽
- 2, 3, 4, 5 支持ロール
- 6 アルミ合金板ウェブ
- a～x 電極

【図 1】



【図 2】



【図 3】

